JAN 23 1941

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

186. BAND HEFT 3 MAI 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Physik. Chem. A

Inhalt.

Seite

Gerhard Schmid, Zur Kinetik der Ultraschalldepolymerisation. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 20. 12. 39) 113

Walter Hückel, *Joachim Datow* und *Edmund Simmersbach*, Physikalische Eigenschaften von Pyrazol, Imidazol und 4-Methylimidazol und ihren Lösungen, besonders in Benzol. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 15. 2. 40) 129

W. W. Lepeschkin, Maximaler hydrostatischer Druck im Gasometer bei der Verwendung trockener Kollodiummembran. (Eingegangen am 19. 2. 40) . . 180

Bücherschau.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Bd. III, Teil 2, Abschn. III bis IV 187
Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Bd. X, Abschn. III 188
Th. Bersin, Kurzes Lehrbuch der Enzymologie. 2. Aufl. 188
W. Mörikofer, Meteorologische Strahlungsmeßmethoden. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. II, Teil 3, H. 7 188
A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien". Bd. II 189
H. Trimmel, Das Glas. Bd. II 190
Remmert-Reibelin, Einleitung in das Studium der Chemie. 10. völlig neubearbeitete Aufl. . . . 192

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

K. F. Bonhoeffer und *Ernst Otto*, Über die Messung der Polarisationskapazität von Quecksilberelektroden nach dem Verfahren von Erdey-Grúz und Kromrey. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 18. 3. 40.)

Georg-Maria Schwab und *Friedrich Lober*, Über die Halogen übertragende Wirkung der Kohle. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 16. 3. 40.)

Jörn Lange, Zur Präzisionsmessung von Gefrierpunkten an nichtwäßerigen Lösungen. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 2. 3. 40.)

W. Holzmüller und *E. Jenckel*, Elastisch-plastische Verformung bei der mechanischen Beanspruchung von Festkörpern. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 6. 4. 40.)

K. Bennewitz und *O. Schulze*, Eine neue Methode zur Bestimmung der spezifischen wärme. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 5. 4. 40.)

Georg-Maria Schwab und *Georg Drikos*, Katalytische Reaktion von Stickoxydul mit Kohlenoxyd an Kupfer und Kupferoxyd. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 10. 4. 40.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratissonderte, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, beziffierten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Zur Kinetik der Ultraschalldepolymerisation.

Von

Gerhard Schmid.

(Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 20. 12. 39.)

Die Depolymerisation makromolekularer Lösungen durch Ultraschallwellen wird einer kinetischen Betrachtung unterzogen. Bezeichnet man mit x die Zahl der zur Zeit t in der Volumeneinheit durch Ultraschallbestrahlung zerrissenen Bindungen, mit P den durchschnittlichen Polymerisationsgrad der gelösten Substanz zur Zeit t, mit P_e den nach sehr langer Beschallung sich einstellenden Endpolymerisationsgrad und mit N_L die Loschmidtsche Zahl, so führt der Ansatz:

$$dx/dt = k N_L (P - P_e)$$

zu einer Formel, die durch die Experimente bestätigt wird. Die Konstante k wird als Geschwindigkeitskonstante der Ultraschalldepolymerisation definiert. Für den Bruchteil der Makromoleküle, der während des Zeitabschnittes einer einzelnen Ultraschallschwingung durchschnittlich einmal zerreißt, wird der Ausdruck „Schallausbeute" der Depolymerisation in Vorschlag gebracht.

Die kinetische Analyse bestätigt die früher von G. Schmid und O. Rommel geäußerte Anschauung, daß Makromoleküle von Ultraschall nicht bis zum Grundmolekül abgebaut werden, sondern nur bis zu einer immer noch hochpolymeren, wenn auch bedeutend verkürzten Molekülkette, die gegen weiteren Angriff durch Ultraschall widerstandsfähig ist.

A. Einleitung.

Behandelt man eine verdünnte Lösung einer hochpolymeren Substanz mit intensivem Ultraschall, so wird diese Substanz depolymerisiert[1]). Um eine Erklärung des Mechanismus dieser Ultraschalldepolymerisation zu finden, ist es notwendig, das experimentelle Versuchsverfahren zu präzisieren. Insbesondere kann erst die Erkenntnis der Kinetik des Vorganges zu wohldefinierten Begriffen

[1]) A. Szalay, Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 234. Physik. Z. **35** (1934) 293. E. W. Flosdorf und L. A. Chambers, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 3051. A. Szent-Györgyi, Nature **131** (1933) 278. O. Kimura, J. chem. Soc. Japan **56** (1935) 842. E. Heymann, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 846. S. Brohult, Nature **140** (1937) 805. E. Thieme, Physik. Z. **39** (1938) 384. H. Freundlich und D. W. Gillings, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 649; **35** (1939) 319. G. Schmid und O. Rommel, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 97.

und Zahlenangaben der depolymerisierenden Wirkung des Ultraschalles unter verschiedenen Bedingungen führen. In der vorliegenden Arbeit soll daher ein Versuch zur Aufklärung der Kinetik der Ultraschalldepolymerisation vorgebracht werden.

Leider ist bisher von den meisten Autoren der zeitliche Ablauf der Depolymerisation gar nicht oder nur mangelhaft untersucht worden. Genauere zeitliche Abbaukurven sind erst in neuester Zeit von E. THIEME und von G. SCHMID und O. ROMMEL aufgenommen worden. Abb. 1 zeigt als Beispiel eine Schar solcher Abbaukurven von Gelatinelösungen nach E. THIEME, Abb. 2 eine ebensolche für Polystyrollösungen nach G. SCHMID und O. ROMMEL.

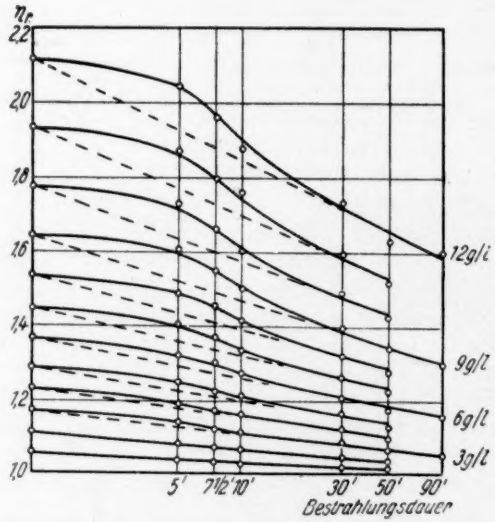


Abb. 1. Abhängigkeit der Zähigkeit der Gelatinelösungen von der Bestrahlungsdauer in logarithmischer Darstellung. Parameter: Konzentration. (Nach E. THIEME.)

THIEME trägt die relative Viscosität η_r, die er als relatives Maß für den Polymerisationsgrad betrachtet, gegen den Logarithmus der Beschallungsdauer auf. Die Kurven, die er in ganz entsprechender Weise auch für Lösungen von Agar-Agar und Gummi arabicum in Wasser erhält, zeigen alle einen charakteristischen Buckel, und die Zähigkeitsabnahme ist nach THIEME in den Zeitabschnitten zwischen 5 und 30 Minuten besonders stark. Der Grund dafür soll, wie THIEME ausdrücklich hervorhebt, nicht in einer Inkonstanz der Beschallungsintensität, sondern „in dem Verhalten der Kolloidteilchen gegenüber den Ultraschallwellen" zu suchen sein. THIEME versucht auch bereits, eine empirische Gesetzmäßigkeit in den Abbaukurven zu erkennen. Er gibt an, daß der Anfangspunkt und die Endpunkte regelmäßig auf einer geraden Linie (in der Abb. 1 gestrichelt eingezeichnet) liegen, von der nur die Zwischenpunkte auf dem Buckel nach oben hin abweichen.

G. SCHMID und O. ROMMEL haben an Lösungen von Polystyrol, Polyacrylsäureestern und Nitrocellulose Abbaukurven gefunden, deren Typus an einem Beispiel von drei verschiedenen Polystyrollösungen in Toluol durch die Abb. 2 dargestellt wird. Bei diesen Substanzen war es dank der ausgedehnten Forschungen von H. STAUDINGER und seiner Schule möglich, aus den experimentellen Zähigkeitsdaten der Lösungen auf das Molekulargewicht der gelösten Substanz zu schließen. In der Abbildung sind daher die Molekulargewichte als Funktion der Beschallungsdauer aufgetragen. Im Gegensatz zu THIEME erhalten wir hierbei keine gebuckelten Kurven; die Abbildung zeigt vielmehr, wieder als Beispiel für eine Reihe ähnlicher Fälle an anderen Substanzen, daß der Abbau gerade im Anfang ganz besonders rasch ist und dann allmählich mehr und mehr nachläßt, um schließlich anscheinend ganz aufzuhören. Trotz der sehr verschiedenen Ausgangsmolekulargewichte 850000, 350000 und 192000 vereinigen sich die drei Kurven schon bei kleinen Werten der Beschallungsdauer zu einer einzigen, die dem Endwert von etwa 30000 für das Molekulargewicht zustrebt.

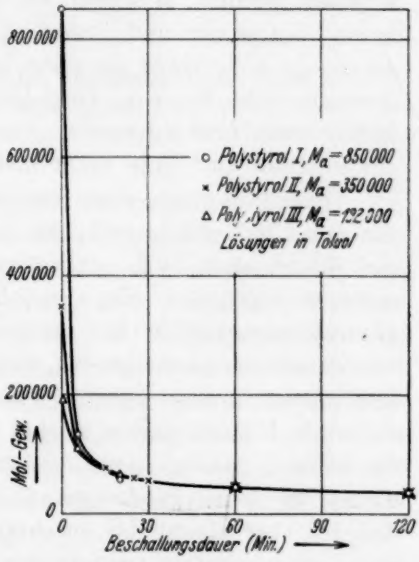


Abb. 2. Abbau von Polystyrol verschiedener Kettenlänge durch Ultraschall. (Nach G. SCHMID und O. ROMMEL.)

Nach diesen beiden Abbildungen scheinen sich die experimentellen Befunde der verschiedenen Bearbeiter zu widersprechen und jedenfalls nicht von einem gemeinsamen kinetischen Gesichtspunkt her behandeln zu lassen. Wir werden jedoch sehen, daß dieser Widerspruch nur ein scheinbarer ist und im wesentlichen auf der ungeeigneten und fehlerhaften graphischen Auftragung der von THIEME gewonnenen Ergebnisse beruht. Wir gehen daher zunächst von den Versuchen von G. SCHMID und O. ROMMEL aus.

B. Ableitung eines Zusammenhanges zwischen Molekulargewicht und Beschallungsdauer.

Der in Abb. 2 dargestellte Kurventypus, der bei einer Reihe anderer Substanzen in ganz entsprechender Weise gefunden wurde, ist von G. SCHMID und O. ROMMEL so gedeutet worden, daß die Fadenmoleküle um so leichter und rascher von den Ultraschallschwingungen zerrissen werden, je länger sie sind, daß dagegen kürzere Ketten immer langsamer und unterhalb einer gewissen Grenzkettenlänge überhaupt nicht mehr abgebaut werden. Das Makromolekül soll also darnach nicht bis zum Grundmolekül, sondern nur bis zu einem immer noch hochpolymeren, wenn auch stark verkürzten Molekül aufgespalten und dann nicht mehr weiter angegriffen werden.

Diese Annahme eines unteren Grenzwertes der Moleküllänge für den Ultraschallangriff, die wir Annahme 1 nennen wollen, ist auf Grund einer bloß qualitativen Betrachtung der Kurven nicht sicher zu begründen. Ein allmähliches Flacherwerden der Molekulargewichtskurve mit der Zeit müßte nämlich auch dann eintreten, wenn wir annehmen (Annahme 2), daß der Ultraschall in gleichen Zeitabschnitten immer gleich viele Bindungen zerreißt. Durch das dauernde Molekülspalten wächst ja die Zahl der freien Moleküle in der Lösung ständig, so daß sich die konstante Zahl der in der Zeiteinheit zerrissenen Bindungen auf immer mehr Moleküle verteilen muß; dadurch aber nimmt das durchschnittliche Molekulargewicht in gleichen Zeitabschnitten aus rein statistischen Gründen immer langsamer ab. Noch ausgeprägter wird dieses Flacherwerden der Kurven mit der Beschallungsdauer in Erscheinung treten, wenn wir annehmen (Annahme 3), daß die Zahl der in der Zeiteinheit zerrissenen Bindungen proportional mit der Kettenlänge zunimmt, wie dies bei der allgemein bekannten wachsenden Instabilität der Fadenmoleküle mit wachsender Kettenlänge durchaus plausibel erscheint. Die beiden letzteren Annahmen führen jedoch, wie hier nur kurz angedeutet werden soll, nicht zur Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen.

Bezeichnen wir mit x die Zahl der in der Zeit t in 1 l Lösung zerrissenen Bindungen, so lautet die Annahme (2):

$$dx/dt = k_2, \tag{1}$$

wo k_2 eine Konstante ist. In dieser Gleichung kann man, wie wir nachher bei Besprechung der Annahme 1 noch näher sehen werden, x durch das durchschnittliche Molekulargewicht M zur Zeit t ersetzen, und man erhält dann als integrierte Gleichung:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_a} + k_2' t, \tag{2}$$

worin M_a das durchschnittliche Molekulargewicht im Anfang und k'_2 eine neue Konstante bedeutet. Man müßte also nach diesem Ansatz eine gerade Linie erhalten, wenn man die reziproken Molekulargewichte gegen die Zeit aufträgt. Dies ist aber nicht der Fall; man erhält vielmehr stark gekrümmte Kurven.

Ganz entsprechend erhält man für die Annahme 3 den Ansatz:

$$dx/dt = k_3 P, \tag{3}$$

worin P den durchschnittlichen Polymerisationsgrad zur Zeit t bedeutet. Durch Umrechnung und Integration geht dieser Ansatz über in

$$\frac{1}{M^2} = \frac{1}{M_a^2} + k'_3 t. \tag{4}$$

Darnach müßte das Quadrat der reziproken Molekulargewichte gegen die Zeit aufgetragen zu einer Gerade führen. Man erhält jedoch auch hierbei stark durchgebogene Kurven, so daß also auch Annahme 3 nicht mit den Experimenten im Einklang steht.

Ebensowenig führen entsprechende Auftragungen höherer Potenzen des reziproken Molekulargewichtes zum Ziel; es zeigt sich also, daß man mit diesen einfachen Ansätzen, nach denen die Substanzen, wenn auch immer langsamer, doch schließlich bis zum Grundmolekül abgebaut werden würden, in Widerspruch mit den Experimenten gerät. Wir kehren daher zu unserer Annahme 1 zurück, nach der die Moleküle nur bis zu einem gewissen durchschnittlichen Endpolymerisationsgrad P_e abgebaut und dann nicht mehr angegriffen werden. Wir machen den einfachsten Ansatz, indem wir die Abbaugeschwindigkeit proportional der über diese Endlänge der Moleküle hinausragenden Länge setzen:

$$dx/dt = k_1(P - P_e). \tag{5}$$

Dieser Ansatz entspricht dem von G. Schmid und O. Rommel gemachten Deutungsversuch der Ultraschalldepolymerisation, nach dem die Moleküle durch Stokessche Reibungskräfte, die in der schwingenden Lösung auftreten, auseinander gezogen bzw. depolymerisiert werden. Diese Reibungskräfte wachsen zwar proportional mit der Kettenlänge bzw. mit dem Polymerisationsgrad P, müssen aber andererseits einen gewissen Schwellenwert überschreiten, um so stark zu sein, daß sie eine chemische Bindung lösen können. Der Polymerisationsgrad muß daher ebenfalls den Schwellenwert P_e überschreiten, wenn die Moleküle den Reibungskräften so viel Angriffsfläche bieten sollen, daß sie nicht nur gedehnt, sondern vollständig zerrissen werden.

Da die Annahme 1 bzw. Gleichung (5) mit den Versuchsergebnissen im Einklang steht, wollen wir ihre Umrechnung auf Molekulargewichte und Integration etwas ausführlicher besprechen. Zuerst

wollen wir jedoch noch einige Benennungen vornehmen. Wir bezeichnen die Zahl dx/dt der in der Minute und im Liter zerrissenen Bindungen oder, was dasslbe ist, die Zahl der in der Minute und im Liter durchschnittlich einmal zerrissenen Moleküle oder, was wiederum dasselbe ist, die Zahl der in der Minute und im Liter neu entstehenden Moleküle als molekulare Depolymerisationsgeschwindigkeit und die Zahl $1/N_L \cdot dx/dt$ der in der Minute und im Liter durchschnittlich einmal zerrissenen bzw. neu entstehenden Mole als molare Depolymerisationsgeschwindigkeit. N_L ist dabei die LOSCHMIDTsche Zahl. Die Proportionalitätskonstante der Gleichung (5) beziehen wir zweckmäßig ebenfalls auf Mole und schreiben:

$$1/N_L \cdot dx/dt = k(P - P_e). \tag{5a}$$

Die neue Konstante k bezeichnen wir als (molare) Geschwindigkeitskonstante der Ultraschalldepolymerisation. Sie gibt die Zahl der in der Minute und im Liter zerrissenen Mole an, wenn der Polymerisationsgrad P um 1 Einheit größer ist als der Grenzwert P_e.

Um den Ansatz (5a) der experimentellen Prüfung zugänglich zu machen, muß er in eine Beziehung zwischen dem Molekulargewicht M und der Zeit t umgewandelt werden, d. h. die Größen x und P müssen durch M ersetzt werden. Wir benutzen dazu erstens die Definitionsgleichung für den Polymerisationsgrad:

$$P = M/M_{gm}, \tag{6}$$

wo M_{gm} das Molekulargewicht des Grundmoleküls ist. Wir bedenken ferner, daß die Zahl der gelösten Bindungen gleich der Zahl neu entstandener Moleküle ist. Bezeichnen wir mit n_a die Zahl der anfänglich ($t = 0$) und mit n die Zahl der zur Zeit t in 1 l Flüssigkeit vorhandenen Makromoleküle, so wird

$$n = n_a + x. \tag{7}$$

Ferner besteht die allgemeine Beziehung

$$n = N_L \cdot c_{gm}/P, \tag{8}$$

worin c_{gm} die Konzentration der Lösung in Grundmolen im Liter bedeutet. Durch Kombination von (6), (7) und (8) ergibt sich die Gleichung

$$x = \frac{c_{gm} \cdot M_{gm} \cdot N_L}{M} - n_a, \tag{9}$$

die zusammen mit (6) in (5a) eingesetzt unsere gesuchte Umrechnung auf M ergibt:

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{k}{c_{gm} M_{gm}^2} M^2 (M - M_e), \tag{10}$$

wenn man mit M_e das dem Endpolymerisationsgrad entsprechende Endmolekulargewicht bezeichnet. Diese Gleichung ergibt durch Integration:

$$-\frac{M_e}{M}-\ln\left(1-\frac{M_e}{M}\right)=\frac{k}{c_{gm}}\left(\frac{M_e}{M_{gm}}\right)^2 t+C. \tag{11}$$

Darin bestimmt sich die Integrationskonstante C zu

$$C=-\frac{M_e}{M_a}-\ln\left(1-\frac{M_e}{M_a}\right), \tag{12}$$

wenn man mit M_a das durchschnittliche Ausgangsmolekulargewicht zur Zeit $t=0$ bezeichnet.

C. Prüfung an der Erfahrung.

Zur Prüfung der Gleichung (11) an der Erfahrung tragen wir die linke Seite der Gleichung für die gefundenen M-Werte gegen die zugehörigen Zeiten t in ein Koordinatensystem ein, wobei wir das Endmolekulargewicht M_e aus den experimentellen Kurven abschätzen. Wir müssen dann für jeden Beschallungsversuch eine gerade Linie erhalten, deren Neigungsfaktor durch den Ausdruck

$$\frac{k}{c_{gm}}\left(\frac{M_e}{M_{gm}}\right)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{k}{c_{gm}}P_e^2$$

gegeben ist; aus dem Neigungsfaktor läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k bestimmen.

Wir führen diese Prüfung im folgenden an sieben Lösungen verschiedener Polystyrole in Toluol mit verschiedenem Ausgangsmolekulargewicht durch, die wir der Arbeit von G. Schmid und O. Rommel entnehmen; das Endmolekulargewicht M_e setzen wir für alle sieben Versuche gleich 27000, ein Wert der nach mehrstündiger intensiver Beschallung in allen diesen Versuchen nahezu erreicht wird (vgl. Abb. 2). In Tabelle 1 sind die Versuchsdaten zusammengestellt; die Werte der 3. Spalte sind in Abb. 3 gegen die Beschallungsdauer aufgetragen. Die Punkte sind für jeden Versuch durch eine Gerade verbunden, auf der sie nach Gleichung (11) liegen sollen. Die Bezeichnung der Geraden in der Abbildung ist dieselbe, wie die der Polystyrole in der Tabelle. Um alle Versuche in einer Abbildung unterzubringen, ist in leicht erkenntlicher Weise das Koordinatensystem für jeden Versuch um 0·4 Einheiten gegen den benachbarten in Ordinatenrichtung verschoben. Der Versuch mit Polystyrol V, der aus unbekanntem Grund sehr viel rascher verlaufen ist als die anderen, ist aus Maßstabsgründen in die Abbildung nicht aufgenommen worden.

Tabelle 1. Depolymerisation von Polystyrol in Toluol. $M_e = 27000$.

Beschallungsdauer in Minuten	Mol.-Gewicht M	$-\frac{M_e}{M} - \ln\left(1 - \frac{M_e}{M}\right)$
Polystyrol I; 0·0116 mol. in Toluol.		
0	850000	0·0002
5	131000	0·025
20	58500	0·157
60	43500	0·35
120	34500	0·74
Polystyrol II; 0·0176 mol. in Toluol.		
0	350000	0·003
5	105500	0·040
15	75000	0·086
25	57000	0·168
30	55000	0·184
60	45000	0·316
120	34000	0·79
Polystyrol III; 0·037 mol. in Toluol.		
0	192000	0·010
5	101000	0·042
20	67000	0·113
60	44500	0·34
120	36300	0·62
Polystyrol IV; 0·1 mol. in Toluol.		
0	280000	0·005
10	82000	0·070
30	51000	0·224
70	40000	0·45
130	34000	0·79
190	32000	1·02
Polystyrol V; 0·05 mol. in Toluol.		
0	144000	0·019
10	49500	0·245
30	38000	0·53
60	32000	1·02
120	28000	2·36
Polystyrol VI; 0·0885 mol. in Toluol.		
0	113000	0·034
5	81000	0·072
15	61000	0·142
30	50000	0·237
60	38000	0·53
120	32000	1·02
Polystyrol VII; 0·1 mol. in Toluol.		
0	80000	0·074
10	55000	0·184
30	43000	0·36
60	37000	0·58
120	32000	1·02

Man sieht, daß die Gleichung (11) im wesentlichen den Versuchsergebnissen, die ja noch mit einer ziemlichen Fehlerschwankung behaftet sind, gerecht wird. Die von so außerordentlich verschiedenen Punkten ausgehenden experimentellen M-t-Kurven (vgl. Abb. 2) können alle mit gleich guter Näherung und mit dem gleichen M_e-Wert in Gerade umgewandelt werden. Auch die aus Maßstabsgründen nicht eingezeichneten Punkte für Polystyrol V liegen mit gleicher Näherung auf einer Geraden.

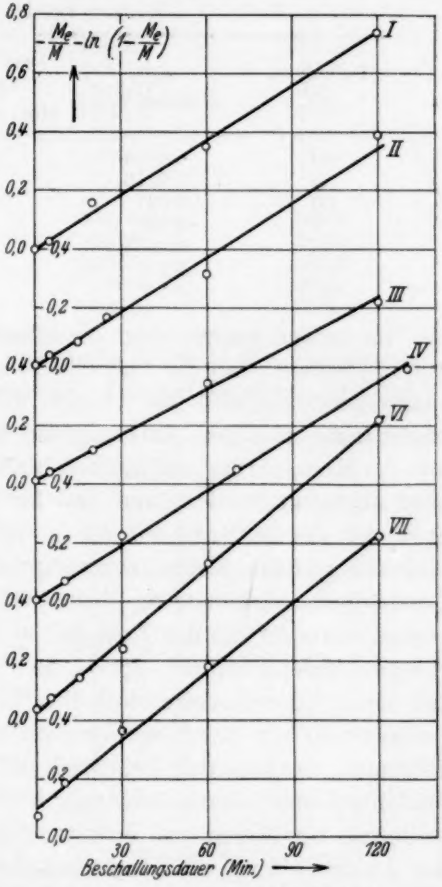


Abb. 3. Polystyrol in Toluol.

Aus den Neigungsfaktoren tg α der Geraden können die Geschwindigkeitskonstanten $k = \frac{c_{gm}}{P_e^2} \operatorname{tg}\alpha$ berechnet werden. Die Grundmolaritäten c_{gm} sind in Tabelle 1 angegeben, der Endpolymerisationsgrad $P_e = M_e/M_{gm}$ ist für alle Versuche gleich $27\,000/104 = 260$. In Tabelle 2 sind die Geschwindigkeitskonstanten zusammengestellt, wobei die Versuche nach wachsender Konzentration angeordnet sind. Es besteht offenbar ein gewisser Parallelismus zwischen Konzentration und Geschwindigkeitskonstante, weshalb in der letzten Spalte noch der Ausdruck k/c_{gm} ausgerechnet ist. Abgesehen von Polystyrol V, dessen Abbau, wie schon erwähnt, außergewöhnlich rasch verlaufen ist, liegen die Werte in der Gegend des Mittelwertes von $1{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$. Die Schwankungen sind wahrscheinlich auf die verschiedene Intensität der Beschallung zurückzuführen, die bei Versuchswechsel immer nur sehr schlecht wieder genau gleich eingestellt werden kann. Wahrscheinlich ist auch die

besonders große Geschwindigkeit des Abbaues von Polystyrol V nur auf eine zufällige, besonders starke Ultraschallanhäufung im Versuchsgefäß bei diesem Versuch zurückzuführen.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten für die Depolymerisation von Polystyrol in Toluol.

Polystyrol Nr.	c_{gm} Grundmole/l	Geschwindigkeitskonstante k $\text{Mol} \cdot \text{min}^{-1} \text{l}^{-1} \cdot 10^9$	$\frac{k}{c_{gm}}$ $\text{min}^{-1} \cdot 10^7$
I	0·0116	1·06	0·91
II	0·0176	1·60	0·91
III	0·037	2·9	0·78
V	0·05	13·5	2·7
VI	0·0885	11·0	1·24
IV	0·1	9·1	0·91
VII	0·1	13·2	1·32

Im großen ganzen zeigt die kinetische Analyse dieser Versuchsreihe jedenfalls, daß die Polystyrole in der untersuchten Konzentrationsgegend von 0·01 bis 0·1 mol. durch die Ultraschallbehandlung unabhängig von der Anfangsgröße der Moleküle und unabhängig von der Konzentration schließlich bis zum selben Endpolymerisationsgrad abgebaut werden, und daß ferner in gleichen Zeitabschnitten etwa der gleiche Bruchteil der in der Volumeneinheit vorhandenen Moleküle gleicher Kettenlänge abgebaut wird. Wir haben oben die Geschwindigkeitskonstante absichtlich unabhängig von der Konzentration definiert als die Zahl der in der Minute und im Liter zerrissenen Mole, wenn $(P-P_e)=1$ ist. Es zeigt sich jetzt, wenigstens bei dieser Versuchsreihe, daß diese Geschwindigkeitskonstante etwa proportional mit der Konzentration wächst, daß also nicht die Absolutzahl, sondern der Bruchteil der zerrissenen Moleküle einigermaßen konzentrationsunabhängig ist. Würde sich diese Beobachtung weiterhin bestätigen und erweitern lassen, so wäre vielleicht besser der Ausdruck k/c_{gm} als Geschwindigkeitskonstante zu definieren. Da jedoch der Konzentrationseinfluß über größere Konzentrationsbereiche vermutlich wesentlich komplizierter ist, halten wir vorläufig an der voraussetzungsloseren Definition nach Gleichung (5a) fest.

Zur weiteren Prüfung der Gleichung (11) dienen zwei Versuche mit zwei verschieden langkettigen Polyacrylsäuremethylestern zu 0·05 mol. in Äthylacetat gelöst. In der Arbeit von G. Schmid und O. Rommel sind diese Versuche nur als Kurven ohne Zahlenangaben veröffentlicht worden; es sind deshalb hier die unmittelbaren Meß-

Tabelle 3. Depolymerisation von 0·05 mol. Polyacrylsäuremethylester in Äthylacetat. $M_e = 52000$.

Beschallungsdauer in Minuten	Relative Viscosität η_r	Mol.-Gewicht M	$-\frac{M_e}{M} - \ln\left(1-\frac{M_e}{M}\right)$
	Ester I.		
0	12·6	320000	0·016
5	2·750	118000	0·136
10	2·302	97000	0·220
30	1·865	72000	0·561
60	1·719	62000	1·01
120	1·620	55000	2·05
	Ester II.		
0	6·76	234000	0·030
5	3·52	149000	0·080
10	2·638	113000	0·149
30	1·951	77000	0·45
60	1·782	66000	0·75

werte[1]) der relativen Viscosität η_r in Tabelle 3 (Spalte 2) aufgenommen, die im übrigen wie Tabelle 1 angelegt ist. Diese Meßwerte η_r sind dann in der von H. Staudinger und W. Heuer[2]) angegebenen Weise auf 10fache Verdünnung umgerechnet und nach der Staudingerschen Formel unter Verwendung von $K_m = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$ in Molekulargewichte (Spalte 3) verwandelt worden. Zur Berechnung der Zahlwerte in der letzten Spalte der Tabelle wurde $M_e = 52000$ gesetzt. Diese Werte wurden in Abb. 4 wie oben gegen die Zeit aufgetragen, und man sieht, daß auch hier die Punkte für die beiden Versuche je auf einer Geraden liegen. Die Koordinatensysteme der beiden Kurven sind wieder in leicht erkenntlicher Weise gegeneinander in der Ordinatenrichtung verschoben.

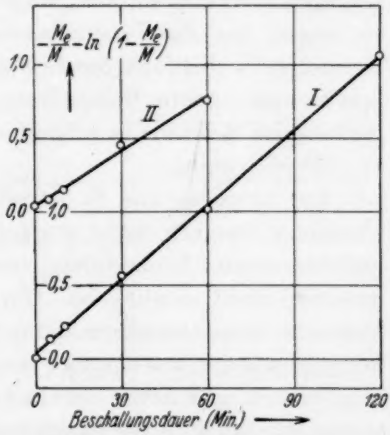


Abb. 4. Polyacrylsäuremethylester in Äthylacetat.

Die Neigungen der Geraden ergeben für die beiden Geschwindigkeitskonstanten: $k_I = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-9}$ und $k_{II} = 1{\cdot}64 \cdot 10^{-9}$ Mol/l · Min. Der

[1]) Entnommen aus der Dissertation von O. Rommel (Stuttgart 1939).

[2]) H. Staudinger und W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1159.

Abbau erfolgte also bei Ester I etwa $1^1/_2$mal so rasch wie bei Ester II, führte jedoch in beiden Fällen zum selben Endwert $M_e = 52000$. Die Größenordnung der Abbaugeschwindigkeitskonstante ist dieselbe wie bei den Polystyrolen.

Die Prüfung der Gleichung (11) an diesen neun Versuchen ist ziemlich streng einerseits deshalb, weil in ihnen der weitaus stärkste Abbau enthalten ist, der bisher überhaupt mit Ultraschall erzielt worden ist, ein Abbau, bei dem die Viscosität durch die Beschallung um Größenordnungen absinkt, andererseits aber auch deshalb, weil in ihnen Versuchsserien mit gemeinsamem M_e-Wert vorlagen, so daß dieser nicht mehr willkürlich von Versuch zu Versuch gewählt werden konnte. Das weitere, bisher vorliegende Versuchsmaterial läßt sich zwar ebenfalls nach dem beschriebenen Verfahren in geraden Linien darstellen, doch ist die Beweiskraft dieser Versuche für die Richtigkeit des kinetischen Ansatzes geringer, da die genannten beiden Voraussetzungen hier nicht zutreffen [1]). Auf eine Wiedergabe der dabei erzielbaren Geraden soll daher hier verzichtet werden. Dagegen erscheint es doch notwendig, wenigstens an einem Beispiel zu zeigen, daß die Versuche von E. THIEME (vgl. Abb. 1) durch die Formel (11) ebenfalls beschrieben werden können, da bei ihnen ja bereits eine andere Behandlung vorliegt, die mit ihren Ergebnissen (gebuckelte Kurven) in schroffem Gegensatz zu unserer Behandlung zu stehen scheint.

Die Versuche von E. THIEME sind einer strengeren Behandlung allerdings insofern nicht zugänglich, als bei den dort verwendeten Substanzen eine Umrechnung von den Viscositätsdaten auf Molekulargewichte nicht möglich ist. Um trotzdem zu zeigen, daß auch diese Versuche wenigstens formal durch Gleichung (11) beschrieben werden können, wurden aus den vier längsten Kurven der Abb. 1 die η_r-Werte abgestochen und unter Verwendung der angegebenen Grammkonzentrationen c in η_{sp}/c-Werte umgerechnet. Diese Werte können einigermaßen als Maß für das Molekulargewicht M betrachtet und statt M in die Formel (11) eingesetzt werden. Man erhält dann bei ganz entsprechender Auftragung wie oben die in Abb. 5 dargestellten

[1]) Auch in den ausführlich behandelten neun Versuchen sind diese Voraussetzungen nicht im Hinblick auf eine spätere kinetische Behandlung eingehalten worden. Vielmehr war das gesamte experimentelle Material in der Dissertation von O. ROMMEL bereits niedergelegt, bevor an eine eingehendere kinetische Behandlung gedacht worden ist.

Geraden unter Verwendung der an jeder Geraden angeschriebenen M_e-Werte. Die Abbildung soll zeigen, daß der von THIEME gezeichnete Buckel bei unserer Auftragung verschwindet bzw. in die Versuchsfehlergrenze hineinfällt.

Tatsächlich kommen die gebuckelten Kurven nur durch die eigenartige Auftragung mit $\log t$ als Abszisse zustande, und die Meinung THIEMES, daß die Zähigkeitsabnahme in dem Zeitabschnitt zwischen 5 und 30 Minuten besonders rasch verlaufe, beruht auf einem Irrtum. Mathematisch gesprochen bedeutet diese Behauptung THIEMES, daß Kurven, in denen η_r gegen t aufgetragen wird, zwischen $t=5$ und $t=30$ Minuten ein besonders starkes Gefälle mit einem Wendepunkt haben. In Wirklichkeit haben aber nicht die η_r-t-Kurven, sondern die η_r- $\log t$-Kurven diesen merkwürdigen Wendepunkt. Man kann nun leicht beweisen, daß alle überhaupt möglichen η_r-t-Kurven, die ursprünglich keinen derartigen Wendepunkt besitzen, einen solchen bekommen, wenn man $\log t$ statt t als Abszisse wählt[1]). Der merkwürdige Buckel bzw. Wendepunkt in den THIEMEschen Kurven ist also ein Auftragungseffekt, eine Angelegenheit der analytischen Geometrie, und hat mit einem besonderen „Verhalten der Kolloidteilchen gegenüber den Ultraschallwellen" nichts zu tun. Trägt man η_r gegen t unmittelbar auf, so verschwindet er oder fällt zum mindesten in die Versuchsfehlergrenze hinein.

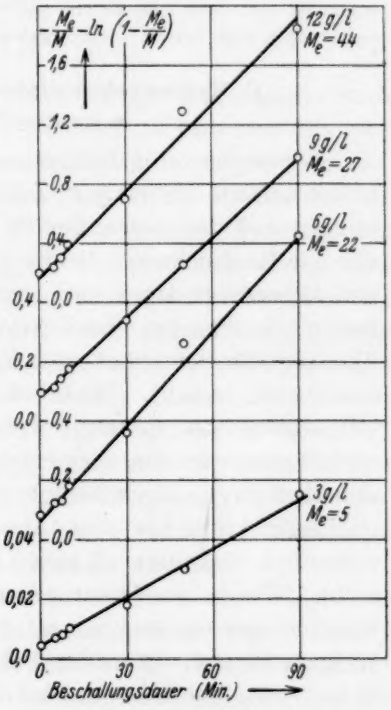


Abb. 5. Gelatine in Wasser.

Es muß kurz darauf hingewiesen werden, daß auch die andere Gesetzmäßigkeit, die THIEME in seinen Kurven zu erkennen glaubt, und die er durch die ge-

[1]) Bei dem Beweis, der hier nicht näher ausgeführt werden soll, ist nur zu beachten, daß alle η_r-t-Kurven von einem endlichen η_r-Wert ausgehen und ohne Unstetigkeiten einem kleineren η_r-Wert asymptotisch zustreben.

strichelten Geraden zum Ausdruck bringt, lediglich einer irrtümlichen Auftragung ihr Dasein verdankt. Erstens nämlich müßte für $t=0$, $\log t=-\infty$ gesetzt werden und nicht, wie in den Abbildungen THIEMES geschehen, $\log t=0$. Die Anfangspunkte der THIEMEschen Kurven liegen also falsch, und es konnte nur zu Zufallsergebnissen führen, wenn durch sie die gestrichelten Geraden gelegt worden sind.

Zweitens kommt THIEME auf Grund der Geradlinigkeit seiner Kurvenausläufe zu dem Satz: „Die Zähigkeit nimmt nach längerer Einwirkung der Ultraschallwellen exponentiell mit der Bestrahlungsdauer ab." Auch dieser Satz beruht auf einem Irrtum; denn zum Beweis dafür hätte $\log \eta_r$ gegen t und nicht η_r gegen $\log t$ aufgetragen eine gerade Linie ergeben müssen.

D. Geschwindigkeitskonstante und Schallausbeute in einigen Zahlenbeispielen.

Wir wollen zum Schluß noch die Bedeutung der Geschwindigkeitskonstante an einigen Zahlenbeispielen der Anschauung näher bringen und den neuen Begriff der „Ultraschallausbeute", oder wie wir mit Rücksicht auf die Depolymerisationen mit Hörschall besser und allgemeiner sagen, der „Schallausbeute" zur Diskussion stellen. Bevor wir dies tun, muß jedoch hervorgehoben werden, daß die Absolutgröße der errechneten Zahlwerte keinen Anspruch auf große Genauigkeit erhebt. Weder der Verzweigungsgrad, noch die Verteilungsfunktion unserer Substanzen ist uns hinreichend bekannt, so daß schon in den verwendeten K_m-Konstanten eine gewisse Unsicherheit liegt. Noch weniger wissen wir darüber, ob sich die Verteilungsfunktion bei dem Abbau während der Beschallung nicht wesentlich verändert, ob sich z. B. die Substanz vereinheitlicht oder nicht. Wir haben ferner unserer Rechnung immer das mittlere Molekulargewicht und den mittleren Polymerisationsgrad zugrunde gelegt, während wir bei der Prüfung an der Erfahrung das viscosimetrische Molekulargewicht eingesetzt haben. Beide Werte sind, wie G. V. SCHULZ[1]) ausführlich gezeigt hat, nicht identisch und können wieder mehrere Prozente Fehler in unsere Zahlenwerte einschleppen. Die absoluten Zahlenangaben dürfen daher nur als Näherungswerte betrachtet werden.

Unter diesem Vorbehalt wollen wir nun die im vorigen Abschnitt gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten dazu verwenden, um folgende zwei Fragen zu beantworten: 1. Welcher Bruchteil sämtlicher Makromoleküle eines bestimmten Polymerisationsgrades wird in 1 Minute durchschnittlich einmal zerrissen? 2. Welcher Bruchteil wird

[1]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27; **41** (1939) 466.

durch eine einzige Ultraschallschwingung durchschnittlich einmal zerrissen? Die Beantwortung der letzteren Frage führt uns dann auf den Begriff der Schallausbeute.

Zur Lösung der ersten Frage müssen wir die molekulare Depolymerisationsgeschwindigkeit dx/dt ins Verhältnis setzen zu der im Liter vorhandenen Zahl n der Makromoleküle vom mittleren Polymerisationsgrad P. Dieses Verhältnis ergibt sich nach den Gleichungen (5a) und (8) zu:

$$\frac{1}{n}\frac{dx}{dt} = \frac{k}{c_{gm}} P(P-P_e). \tag{13}$$

Da nun k/c_{gm} beispielsweise für unsere Polystyrollösungen nach Tabelle 2 den mittleren Wert $1 \cdot 10^{-7}$ aufweist, so bedeutet dies, daß in der Minute von den insgesamt vorhandenen Polystyrolmolekülen vom Polymerisationsgrad P der Bruchteil $P(P-P_e)\cdot 10^{-7}$ durchschnittlich einmal zerrissen wird. P_e ist für Polystyrol bei unserer Ultraschallintensität gleich $M_e/M_{gm} = 27000/104 = 260$. Betrachten wir als Beispiel eine Polystyrollösung, in der die Makromoleküle noch um 1000 Grundmoleküle über diese nicht mehr angreifbare Endlänge hinausragen und also den Polymerisationsgrad 1260 haben, so ergibt sich der obige Bruchteil zu 0·13. Es werden darnach also in dem Augenblick, in dem der Polymerisationsgrad gerade 1260 beträgt, rund 13% der insgesamt vorhandenen Makromoleküle in der Minute durchschnittlich einmal zerrissen. Bei den längsten, von uns untersuchten Polystyrolmolekülen ($M = 850000$, $P = 8200$) werden sogar schon in 1 Sekunde etwa 11% der Moleküle zerrissen.

Man sieht daraus, wie außerordentlich rasch der Abbau der sehr langen Moleküle erfolgt. Bedenkt man allerdings, daß die Flüssigkeitsteilchen bei unserem Ultraschall 284000mal in der Sekunde hin- und herschwingen, so ist auf eine Einzelschwingung gerechnet der Bruchteil der zerrissenen Moleküle doch immer noch sehr klein. Wir kommen damit zur Beantwortung der zweiten Frage und erhalten für den Bruchteil sämtlicher Makromoleküle, der durch eine einzige Ultraschallschwingung durchschnittlich einmal zerrissen wird, den Ausdruck:

$$A = \frac{k}{c_{gm}} \cdot \frac{P(P-P_e)}{\nu}, \tag{14}$$

worin ν die Schallfrequenz bedeutet. Dieser Ausdruck ist dimensionslos[1]), und wir wollen für ihn die Bezeichnung „Schallausbeute"

[1]) Bei der zahlenmäßigen Auswertung ist zu beachten, daß wir k auf die Minute bezogen haben, während ν allgemein auf die Sekunde bezogen wird.

der Depolymerisation vorschlagen. Die Schallausbeute wäre also 1, wenn bei jeder vollen Schallschwingung jedes Molekül durchschnittlich einmal zerrissen würde[1]). Praktisch ist sie jedoch immer sehr klein und beträgt selbst für unsere längsten Moleküle nur $4 \cdot 10^{-7}$, d. h. in je 10^7 Molekülen werden durch eine einzige Ultraschallschwingung nur vier Bindungen zerrissen.

Ähnlich wie die molekularkinetische Betrachtung der gewöhnlichen Gasreaktionen bekanntlich zu dem Ergebnis führt, daß nur ein sehr kleiner Bruchteil der Zusammenstöße der Moleküle zur chemischen Reaktion führt, daß also die Stoßausbeute sehr klein ist, so führt uns auch unsere kinetische Betrachtung schließlich zu dem Ergebnis, daß ein einzelner Schallstoß nur einen winzigen Bruchteil der Moleküle zu zerreißen vermag. Diese Tatsache ist bei einer Deutung der Depolymerisation, über die ich demnächst berichten werde, zu berücksichtigen.

Die vorliegende Arbeit wurde im August 1939 abgeschlossen. Ihre Veröffentlichung ist durch meinen Ausmarsch ins Feld um $^1/_4$ Jahr verzögert worden.

[1]) Diese Definition einer „Schallausbeute" kann allerdings nicht mit derselben Schärfe begründet werden, wie etwa die Definitionen der Stoßausbeute, Quantenausbeute, Stromausbeute usw. Der Elementarprozeß der Zerreißung von Makromolekülen liegt hier von vornherein nicht so eindeutig fest, und die Setzung, daß die Schallausbeute 100% betragen solle, wenn durch jede Schallschwingung durchschnittlich jedes Molekül gerade einmal zerrissen wird, enthält eine gewisse unvermeidliche Willkür.

Physikalische Eigenschaften von Pyrazol, Imidazol und 4-Methylimidazol und ihrer Lösungen, besonders in Benzol[1]).

Von

Walter Hückel, Joachim Datow und Edmund Simmersbach.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau.)

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 15. 2. 40.)

Es wurden am Pyrazol, Imidazol, 4-Methylimidazol und einigen anderen stickstoffhaltigen Fünfringverbindungen von aromatischem Charakter sowie deren Lösungen folgende Messungen gemacht: Dichte, Brechungsindex, Oberflächenspannung bei verschiedenen Temperaturen, Molekulargewichtsbestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen, Dipolmomente, Löslichkeiten, Viscositäten, Lösungs- und Verdünnungswärmen. Auffallende Besonderheiten zeigen Imidazol und 4-Methylimidazol, die unter anderen in ihren hohen Siedepunkten, ihren abnorm kleinen Eötvösschen Konstanten, ihren hohen Dipolmomenten und eigenartigen Assoziationserscheinungen in benzolischer Lösung zum Ausdruck kommen. Es wird ein Versuch unternommen, diese Beobachtungen mit der besonderen Konstitution dieser Verbindungen in Zusammenhang zu bringen.

Inhaltsangabe.

Theoretischer Teil.

I. Physikalische Eigenschaften (S. 130). 1. Allgemeiner Vergleich der physikalischen Eigenschaften (S. 130). 2. Dichte und Ausdehnungskoeffizient (S. 132). 3. Brechungsindex und Molrefraktion (S. 133). 4. Oberflächenspannung und molare Oberflächenenergie (S. 133). 5. Löslichkeiten (S. 134). 6. Dipolmomente (S. 134). 7. Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung (S. 135). 8. Schmelzdiagramme (S. 136). 9. Lösungswärmen (S. 141). 10. Viscositäten der Lösungen in Benzol (S. 143). 11. Rückblick auf die Versuchsergebnisse im allgemeinen (S. 144). — II. Die Konstitution des Imidazols und Pyrazols und das Dipolmoment (S. 145). — III. Die Assoziationserscheinungen (S. 152). — IV. Schlußwort (S. 157).

Experimenteller Teil.

1. Stoffe (S. 159). 2. Dampfdichtebestimmungen (S. 161). 3. Dichte (S. 161). 4. Brechungsindex und Molrefraktion (S. 162). 5. Oberflächenspannung und molare Oberflächenenergie (S. 163). 6. Löslichkeiten (S. 164). 7. Dipolmomente (S. 165). 8. Spezifische Leitfähigkeiten (S. 167). 9. Kryoskopische Messungen (S. 167). 10. Ebullioskopische Messungen (S. 170). 11. Viscositäten (S. 171). 12. Calorimetrische Messungen (S. 173). — Beschreibung des Calorimeters (S. 173). — Ausführung der Messungen (S. 177). — Messungsergebnisse (S. 178).

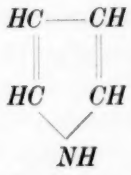
[1]) D 85.

Theoretischer Teil.

I. Physikalische Eigenschaften.

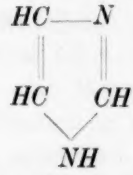
1. Allgemeiner Vergleich der physikalischen Eigenschaften.

Siedepunkte stickstoffhaltiger Ringe von aromatischem Charakter.

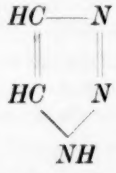


Pyrrol 131°.

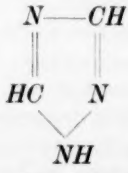
Pyrazol 187°.



Imidazol 256°.



1, 2, 3-Triazol 204°.



1, 2, 4-Triazol 260°.

Pyridin 116°.

1, 2-Pyrazin 208°.

Pyrimidin 124°.

1, 4-Pyrazin 121°.

Beim Vergleich der physikalischen Eigenschaften heterocyclischer Fünfringe von aromatischem Charakter fällt auf den ersten Blick der hohe Siedepunkt einiger stickstoffhaltiger Ringe auf. Die extremste Stellung nehmen das Imidazol mit dem Sdp. 256° und das 1, 2, 4-Triazol mit dem Sdp. 260° ein; auch das Pyrazol, Sdp. 187° und 1, 2, 3-Triazol, Sdp. 204° sieden recht hoch, wenn man bedenkt, daß Pyrrol schon bei 131°, Furan gar bei 32° siedet. Eine theoretische Deutung für die hohen Siedepunkte der stickstoffhaltigen Heterocyclen zu geben, ist zur Zeit noch nicht möglich. Zwar scheint es auf den ersten Blick, daß das am Stickstoff sitzende Wasserstoffatom dafür verantwortlich zu machen ist, und es kann auch keine Zweifel obwalten, daß es irgendeinen Einfluß auf den Siedepunkt hat, denn 1(=*N*-)Methylimidazol siedet bei 198°, also wesentlich niedriger als

Imidazol, 4-Methylimidazol bei 264°[1]). Aber der Siedepunkt des *N*-Methylimidazols bleibt gleichwohl auffallend hoch, so daß anzunehmen ist, daß außer dem am Stickstoff sitzenden Wasserstoff noch andere Einflüsse vorhanden sind, die die ungewöhnliche Höhe der Siedepunkte der genannten Verbindungen mitbestimmen. Der Vorstellung, daß der am Stickstoff sitzende Wasserstoff allein die Schuld an den hohen Siedepunkten trägt, stehen auch die Beobachtungen über die Siedepunkte sechsgliedriger stickstoffhaltiger Ringe von aromatischem Charakter entgegen. Während Pyridin (Sdp. 116°), Pyrimidin (Sdp. 124°) und 1, 4-Pyrazin (Sdp. 121°) fast die gleichen Siedepunkte haben, fällt das Pyridazin (=1, 2-Pyrazin) mit dem hohen Sdp. 208° ganz aus der Reihe heraus.

Um bei diesen Verbindungen dem Problem der zwischenmolekularen Kräfte, welche die Höhe des Siedepunktes bestimmen, näherzukommen, bedarf es eingehender Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften. Ferner können auch die Eigenschaften von Lösungen der genannten Verbindungen, Aufschluß über die zwischenmolekularen Kräfte geben; dabei ist insbesondere zu prüfen, inwieweit sich etwa Besonderheiten in diesen Kraftwirkungen durch die Erscheinung der Assoziation zu erkennen geben. Solche Untersuchungen über die Lösungen sind überdies geeignet, ganz allgemeine Beiträge zur Kenntnis des Zustandes der Stoffe in Lösungen zu vermitteln.

Um erkennen zu können, bei welchen Eigenschaften der reinen Stoffe wie der Lösungen sich die meiste Aussicht auf ein Eindringen in die zwischenmolekularen Kräfte bietet, ist es erforderlich, zunächst eine Auswahl unter den für die Untersuchung in Frage kommenden Stoffen zu treffen. In der vorliegenden Arbeit wurden vorzugsweise Pyrazol, Imidazol und 4-Methylimidazol zu den Untersuchungen herangezogen; außerdem wurden auch einige Messungen am 1-(*N*-)Methylimidazol, 1, 2, 4-Triazol, sowie am Pyrrol, bzw. deren Lösungen vorgenommen.

Der einzige Beitrag, der bisher aus dem hier umrissenen Aufgabenkreis vorhanden ist, besteht in den Molekulargewichtsbestimmungen des Pyrazols[2]), Imidazols[3]) und 4-Methylimidazols[4]) im Gas-

[1]) 1-(= *N*-)Methylpyrazol siedet bei 127°, das ist 60° niedriger als Pyrazol, also besteht der gleiche Unterschied wie zwischen *N*-Methylimidazol und Imidazol. [2]) E. Buchner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22** (1889) 2165. [3]) Goldschmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **14** (1881) 1845. [4]) O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **214** (1882) 309.

zustand. Für alle diese drei Stoffe ist, allerdings bei teilweise recht hoch über dem Siedepunkt liegenden Temperaturen, das normale Molekulargewicht gefunden worden. Eigene Molekulargewichtsbestimmungen bei näher am Siedepunkt liegenden Temperaturen führten neuerdings zum gleichen Ergebnis. Die genannten Verbindungen sind also im Gaszustand nicht merklich assoziiert.

Für die Frage nach der Assoziation in Lösung kann bisher nur eine kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes des Pyrazols in Benzol, die BUCHNER[1]) ausgeführt hat, herangezogen werden. Es ergab sich ein zu hohes Molekulargewicht, weshalb BUCHNER die Messung als ungenau ansah, nachdem ihm die Dampfdichtebestimmung das normale Molekulargewicht geliefert hatte.

In der vorliegenden Arbeit wurden die physikalischen Eigenschaften der genannten Stoffe in reinem Zustande, wie die Eigenschaften ihrer Lösungen einer eingehenden Untersuchung unterworfen, insbesondere im Hinblick auf etwa vorhandene Assoziationserscheinungen. Bei den reinen Stoffen wurden Dichte, Brechungsindex und Oberflächenspannung für verschiedene Temperaturen bestimmt. Bei den Lösungen wurde ganz überwiegend mit Benzol als Lösungsmittel gearbeitet. Es wurden Molekulargewichtsbestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen durch Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung vorgenommen, Dipolmomente bestimmt, Löslichkeiten und Viscositäten bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und Lösungs-, sowie Verdünnungswärmen gemessen. Für die Anlage der Arbeiten erwies sich als richtungsgebend die alsbald gemachte Feststellung, daß Imidazol in siedendem und 4-Methylimidazol in geschmolzenem Benzol schon bei verhältnismäßig kleinen Konzentrationen (von etwa 0·2 Mol pro 1000 g Lösungsmittel an) abnorm hohe Molekulargewichte ergeben, während Pyrazol bei den gleichen Konzentrationen nur wenig assoziiert erscheint.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Kürze folgende.

Reine Stoffe.

2. Dichte bei verschiedenen Temperaturen; Ausdehnungskoeffizient (S.).

Von Dichte und Ausdehnungskoeffizient waren von vornherein keine weitgehenden Aufschlüsse über die eingangs genannten Fragen zu erwarten. Die Bestimmung der Dichte ist jedoch sowohl für die

[1]) E. BUCHNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **22** (1889) 846.

Berechnung der molekularen Oberflächenenergie, wie für die Berechnung des Dipolmoments, bei der man die Molrefraktion braucht, erforderlich.

Die Dichte steigt in der Reihe Pyrazol—Imidazol—1, 2, 4-Triazol an, z. B. bei 153°: 0·950, 0·9920, 1·1320; die Dichte des Methylimidazols (0·9380) liegt der des Pyrazols nahe. Die Ausdehnungskoeffizienten sind nicht sehr verschieden und dem Ausdehnungskoeffizienten des Naphthalins (d_4^{153} 0·9143) ungefähr gleich; für Imidazol, 4-Methylimidazol und 1, 2, 4-Triazol sind die Koeffizienten deutlich etwas kleiner als für Pyrazol und Naphthalin.

3. Brechungsindex und Molrefraktion (D.).

Für Pyrazol, Imidazol, 1- und 4-Methylimidazol liegen bereits Messungen von v. Auwers und Mitarbeitern vor. Die eigenen Werte stimmen mit denen von v. Auwers und Mitarbeitern fast durchweg sehr gut überein. Die Molrefraktionen von Pyrazol und Imidazol sind fast gleich. Die Molrefraktion des 1, 2, 4-Triazols, die am gelösten Triazol bestimmt werden mußte, ergab sich bei der Lösung in Wasser und in Chinolin um etwa 0·4 Einheiten, also nicht erheblich, verschieden.

4. Oberflächenspannung und molare Oberflächenenergie (S.).

Die Oberflächenspannung nimmt in der Reihe Pyrazol γ^{155} 24·1 — Imidazol γ^{150} 33·85 — 1, 2, 4-Triazol γ^{149} 42·12 zu; 4-Methylimidazol γ^{153} 29·28 hat eine etwas kleinere als Imidazol. Die Oberflächenspannung des Pyrazols kommt der des Naphthalins γ^{153} 24·74 nahe. Die Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung sind beim Imidazol, 4-Methylimidazol und 1, 2, 4-Triazol deutlich kleiner als beim Pyrazol, dessen Temperaturkoeffizient ein wenig hinter dem des Naphthalins zurückbleibt.

Die aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete Eötvössche Konstante ist für alle untersuchten Heterocyclen wesentlich kleiner als der Normalwert 2·3, der sich für Benzol und Naphthalin ergibt, und außerdem etwas, aber deutlich temperaturabhängig. Für Pyrazol ist sie etwa 1·4, für Imidazol 0·9, für 4-Methylimidazol 1·0, für 1, 2, 4-Triazol 0·7. Alle diese Stoffe sind also keine normalen Flüssigkeiten. Die für die drei letztgenannten Stoffe gefundenen Werte liegen der für das Wasser geltenden Konstante (0·9) nahe und gehören somit zu den kleinsten Eötvösschen Konstanten, die man kennt.

Lösungen.

5. Löslichkeiten (D.).

Die Löslichkeiten von Pyrazol und Imidazol zeichnen sich durch einen großen positiven Temperaturkoeffizienten aus; sie wurden für Pyrazol in Wasser, Benzol und Cyclohexan, für Imidazol in Benzol und Dioxan, für 4-Methylimidazol in Benzol bestimmt. Imidazol ist in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur so außerordentlich leicht löslich, daß seine Löslichkeit nicht bestimmt werden konnte. In Benzol ist es wesentlich schwerer löslich als das Pyrazol; bei gewöhnlicher Temperatur ist die Löslichkeit so gering, daß nur wenige Messungen an diesen Lösungen sehr geringer Konzentration vorgenommen werden konnten. Noch geringer ist die Löslichkeit des Imidazols in Cyclohexan. Für die weiteren Untersuchungen war nun die Feststellung sehr wichtig, daß das 4-Methylimidazol in Benzol gut löslich ist; die Löslichkeit steigt mit der Temperatur stark an, wie beim Imidazol. Die Löslichkeit des in Benzol sehr schwer löslichen 1, 2, 4-Triazols wurde nicht bestimmt.

6. Dipolmomente (D.).

Die Dipolmomente des Pyrazols, Imidazols und 4-Methylimidazols in Benzol und Dioxan sind kaum konzentrationsabhängig, ändern sich dagegen mit der Temperatur etwas. Das Pyrazol besitzt ein Moment von derselben Größenordnung wie die meisten anderen stickstoffhaltigen Heterocyclen. Imidazol und 4-Methylimidazol weisen dagegen ein ungewöhnlich hohes Dipolmoment auf. Das Moment des 1, 2, 4-Triazols, das nur in Dioxanlösung bestimmt werden konnte, ist kleiner, aber immerhin noch recht groß.

Ein Bild der Zahlenverhältnisse möge folgende kleine Auswahl aus dem Versuchsmaterial geben (die Zahlen sind abgerundet):

Pyrazol in Benzol	(70°)	1·7 D
„ „ Dioxan	(20°)	2·2 D
Imidazol in Benzol	(70°)	6·2 D
„ „ Naphthalin	(97°)	5·7 D
„ „ Dioxan	(50°)	4·8 D
4-Methylimidazol in Benzol	(70°)	6·2 D
„ „ Dioxan	(20°)	5·1 D
„ „ Tetrachlorkohlenstoff	(18°)	5·8 D
1-(*N*-)Methylimidazol in Benzol	(20°)	3·6 D
„ „ Dioxan	(20°)	3·8 D
1, 2, 4-Triazol in Dioxan	(50°)	3·2 D
Pyrrol in Benzol (konzentrationsabhängig)	(20°)	2·2 D.

7. Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung (D. und S.).

Die Sonderstellung des Imidazols und 4-Methylimidazols tritt ganz besonders bei den klassischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zutage. Bei sehr kleinen Konzentrationen ist freilich in allen untersuchten Lösungen das nach der VAN 'T HOFFschen Formel berechnete Molekulargewicht normal. Am ungewöhnlichsten ist das kryoskopische Verhalten des 4-Methylimidazols in Benzol. Hierbei ergibt sich ein sehr starkes Ansteigen des Molekulargewichtes mit der Konzentration; bei einer Konzentration von rund 0·6 Mol pro 1000 g ergibt sich ein Molekulargewicht von rund 1500, das ist nahezu das 20fache des normalen (82). (Für Pyrazol berechnet sich bei der gleichen Konzentration ein Molekulargewicht von etwa 170, das ist etwas mehr als das Doppelte des normalen [68].) Bei höheren Konzentrationen steigt das Molekulargewicht noch ein wenig an, um dann, von etwa 1 Mol pro 1000 g an, langsam kleiner zu werden, sich dabei aber immer noch auf der Höhe von etwa 1500 zu halten. In siedendem Benzol ist das Verhalten des 4-Methylimidazols nicht so auffallend anormal, es besitzt darin bei einer Konzentration von etwa 0·4 Mol pro 1000 g ein Molekulargewicht von rund 190, das ist nur etwas mehr als das Doppelte des normalen; es besteht also immerhin noch eine beträchtliche Assoziation.

Das Imidazol zeigt dagegen in siedendem Benzol noch ein wesentlich höheres Molekulargewicht, bei 0·4 Mol pro 1000 g rund 250, das ist etwa das vierfache des normalen. In gefrierendem Benzol ist der Molekulargewichtsbestimmung durch die geringe Löslichkeit schon bei niedrigen Konzentrationen eine Grenze gesetzt; bei 0·009 Mol pro 1000 g ist das Molekulargewicht mit 76 nur wenig höher als das normale (68).

Zum Vergleich mit den Erfahrungen, die beim Imidazol und 4-Methylimidazol bei den Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol gemacht worden sind, seien kurz einige Beobachtungen über das Verhalten der gleichen Stoffe in anderen Lösungsmitteln, sowie über das Pyrazol zusammengestellt.

Imidazol hat in Dioxan bei einer Konzentration von 0·4 Mol pro 1000 g nach dem kryoskopischen Verfahren ein Molekulargewicht von rund 150 (das ist etwa das zweifache), nach dem ebullioskopischen rund 100 (das ist etwa das $1^1/_2$fache). In Wasser ist das nach dem kryoskopischen Verfahren bestimmte Molekulargewicht bei der gleichen Konzentration normal und steigt bei höheren Konzentrationen

nur ganz wenig an. In schmelzendem Naphthalin ergibt sich für 0·4 Mol pro 1000 g ein Molekulargewicht von rund 190 (das ist nicht ganz das dreifache), also etwas niedriger als in siedendem Benzol bei der gleichen Temperatur, aber wesentlich höher als in dem 20° höher siedenden Dioxan.

4-Methylimidazol zeigt in schmelzendem Naphthalin dieselbe Anomalie wie in schmelzendem Benzol, nur nicht so stark ausgesprochen. Bereits bei 0·4 Mol/1000 g wird ein Molekulargewicht von rund 250 gefunden, das ist das dreifache des normalen. Bei 2·8 Mol/1000 g berechnet sich schon ein Molekulargewicht von rund 600 (das ist etwa das siebenfache des normalen); von dieser Konzentration ab beginnt die schon bei der Lösung in Benzol erwähnte langsame Abnahme des Molekulargewichtes (bei 3·5 Mol rund 595).

Pyrazol zeigt in Benzol nach dem kryoskopischen Verfahren ein langsam ansteigendes Molekulargewicht; bei 0·6 Mol pro 1000 g ergibt es sich zu rund 165, das ist etwas mehr als das Doppelte des normalen. Die Zahlen stimmen gut zu den seinerzeit von Buchner gefundenen. In Wasser hat Pyrazol das normale Molekulargewicht; bei über 1 Mol pro 1000 g werden ein wenig höhere Werte gefunden, genau so wie beim Imidazol in Wasser. In Cyclohexan ist schon bei sehr kleinen Konzentrationen das Molekulargewicht erheblich zu groß, z. B. bei 0·024 Mol pro 1000 g 160. Eine genaue Extrapolation der sehr stark mit der Konzentration ansteigenden Molekulargewichte auf die Konzentrationen Null ist nicht möglich; doch liegt kein Grund vor, dafür einen anderen Grenzwert als den normalen auch hier wie in allen anderen Fällen anzunehmen.

N-Methylimidazol hat in Benzol das normale Molekulargewicht, das viel langsamer mit der Konzentration ansteigt, als das vom Pyrazol.

1,2,4-Triazol hat in siedendem Dioxan annähernd das normale Molekulargewicht.

8. Schmelzdiagramme (S.).

Um die Verhältnisse des anomalen kryoskopischen Verhaltens von 4-Methylimidazol in Benzol und Naphthalin genauer überblicken zu können, wurde das vollständige Schmelzdiagramm der betreffenden Zweistoffsysteme aufgenommen (Abb. 1 und 3). Hieraus ergibt sich zunächst, daß die Anomalität nur auf dem Ast der Kurve besteht, der beim Schmelzpunkt des reinen Benzols bzw. Naphthalins

beginnt. Die Schmelzpunktserniedrigung von 4-Methylimidazol durch Zusatz von Benzol oder Naphthalin ist bis zu recht hohen Konzentrationen hinauf proportional der Konzentration. Aus ihr kann man die kryoskopische Konstante des 4-Methylimidazols und damit auch dessen Schmelzwärme, deren Kenntnis für weiter unten anzustellende Überlegungen wichtig ist, errechnen. Die kryoskopische Konstante ergibt sich aus der Gefrierpunktserniedrigung durch Naphthalin zu 6·13, durch Benzol zu 6·22 in guter Übereinstimmung. Daraus folgt die Schmelzwärme zu 34·6 cal/g oder 2·84 kcal/Mol.

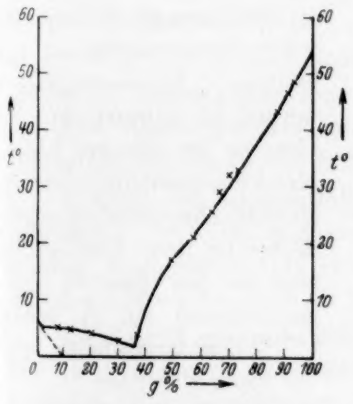


Abb. 1. Schmelzdiagramm Benzol—Methylimidazol.

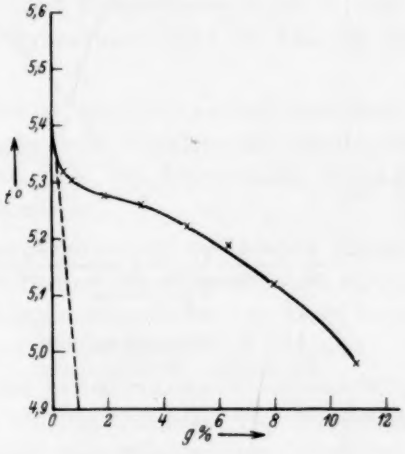


Abb. 2.

Das Eutektikum von 4-Methylimidazol und Benzol liegt bei 37·5 g Gew.-% Methylimidazol und schmilzt bei 3·2°. Mit Naphthalin liegt das Eutektikum bei 77 Gew.-% Methylimidazol; es schmilzt bei 43°.

Der anomale Ast der Kurve scheint beim Diagramm Methylimidazol—Benzol fast in einem rechten Winkel auf die Ordinatenachse zuzugehen; in Wirklichkeit ist dies aber nicht der Fall, wie eine vergrößerte Darstellung zeigt (Abb. 2). Der Ast der Kurve mündet vielmehr in dem normalen, d. h. dem richtigen Molekulargewicht des Methylimidazols entsprechenden Winkel ein.

Die Kurve besitzt ziemlich dicht vor der Ordinatenachse bei etwa 2 Gramm-% (0·244 Mol/1000 g) Methylimidazol einen Wende-

punkt. Die flachste Stelle der Kurve, die nicht der Wendepunkt ist — denn die Kurve ist nicht symmetrisch zum Wendepunkt — entspricht dem höchsten gefundenen Molekulargewicht. Das Diagramm Methylimidazol — Naphthalin weist ebenfalls einen solchen Wendepunkt auf, der hier bei etwa 5 Gramm-% liegt. Auch hier trifft der anomale Kurvenast mit dem normalen Winkel auf die Ordinatenachse (Abb. 4).

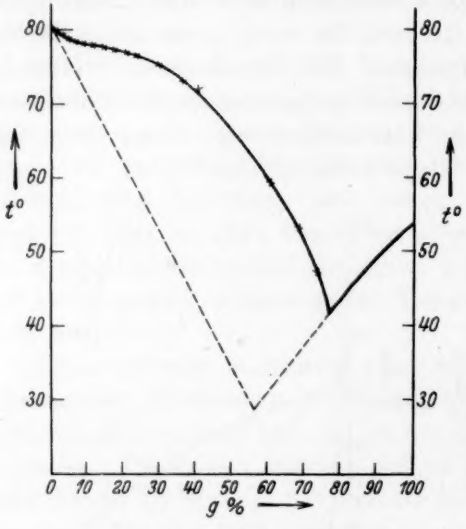


Abb. 3. Schmelzdiagramm Naphthalin—Methylimidazol.

Die Tatsache, daß die Gefrierpunktserniedrigung bei kleinen Konzentrationen normal ist, beweist, daß die Ursache der abnorm hohen Molekulargewichte nicht in einer Mischkristallbildung zu suchen ist, denn dann müßte auch bei den kleinsten Konzentrationen ein zu hohes Molekulargewicht gefunden werden.

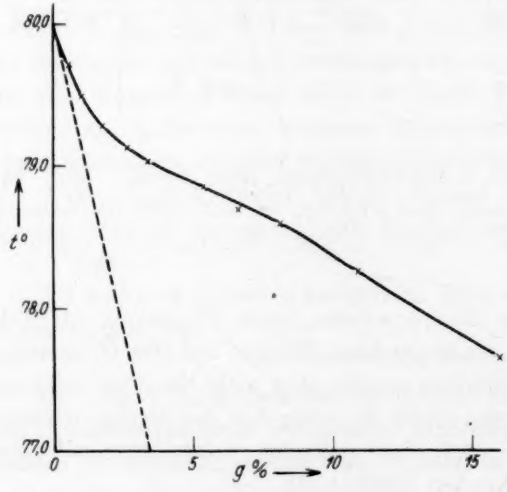


Abb. 4.

Schmelzdiagramme mit Wendepunkten in den Schmelzkurven sind beim Naphthalin und den drei Dioxybenzolen von R. Kremann und E. Janetzky [1]) beobachtet worden. Sie sehen allerdings insofern anders als die hier abgebildeten aus, als der Wendepunkt ungefähr bei gleichen Mengen der beiden Komponenten

[1]) R. Kremann und E. Janetzky, Mh. Chem. **33** (1912) 1055.

liegt und die Schmelzkurve in der Mitte des Diagramms über einem weiten Konzentrationsbereich fast parallel der Abszisse verläuft.

Für das Zustandekommen von Wendepunkten in der Schmelzkurve binärer Gemische gibt es nach KREMANN und JANETZKY drei verschiedene Ursachen.

1. Ein Wendepunkt kann sogar bei einer „idealen Lösung" auftreten, bei der die differentielle Lösungswärme der Komponenten von Temperatur und Konzentration unabhängig und gleich der Schmelzwärme ist. Dazu muß aber das Verhältnis von molekularer Schmelzwärme λ_s (in cal) zur absoluten Schmelztemperatur T_s unter 3·5 liegen. Letzteres ist beim Methylimidazol nicht der Fall, da dies Verhältnis hier rund 9 ist.

2. Wenn die Lösung nicht ideal ist, erscheint an Stelle der idealen konkaven Schmelzlinie eine Kurve mit Wendepunkt, wenn eine negative Mischungswärme auftritt, d. h. die differentielle Lösungswärme größer ist als die Schmelzwärme.

3. Liegt im Schmelzfluß eine Verbindung der beiden Komponenten vor, die teilweise dissoziiert ist und beim Erstarren die schwerlösliche Komponente als Bodenkörper ausscheidet, so kann es zu Wendepunkten wie auch zu langen Inflexionsstrecken kommen.

Die zuletzt genannte Erklärung halten KREMANN und JANETZKY für die von ihnen untersuchten binären Gemische von Naphthalin und den Dioxybenzolen am weitaus wahrscheinlichsten; die Dioxybenzole scheiden sich als schwerlösliche Komponente aus. Für diese Erklärung spricht auch die Tatsache, daß die Inflexionsstrecken hier ziemlich in der Mitte des Diagramms liegen.

Bei den Systemen 4-Methylimidazol—Benzol und 4-Methylimidazol—Naphthalin liegen jedoch die Wendepunkte anders, nämlich ganz auf einer Seite des Diagramms. Ein Grund, eine Molekülverbindung zwischen Methylimidazol und Benzol oder Naphthalin anzunehmen, liegt nicht vor. So wird die von KREMANN und JANETZKY an zweiter Stelle genannte Erklärungsmöglichkeit nicht unwahrscheinlich. Sie bleibt allerdings insofern unbefriedigend, als sie nicht erklärt, wieso eine negative Mischungswärme zustande kommt. Denn sie beruht lediglich auf theromdynamisch-formalistischer Grundlage, indem sie die mathematische Voraussetzung dafür enthält, daß die beobachtete Kurve eine Abweichung von der idealen Kurve in der erwähnten Richtung zeigen muß.

Eine ins einzelne gehende theoretische Begründung der oben aufgeführten drei Möglichkeiten für das Auftreten eines Wendepunktes haben KREMANN und JANETZKY nicht gegeben. Auch geht aus ihrer Arbeit nicht hervor, in welchem Sinne das Vorzeichen der Mischungswärme gemeint ist, und ob, wenn die differentielle Lösungswärme größer sein soll als die Schmelzwärme, damit der absolute Zahlenwert dieser Größen gemeint ist. Deswegen hat Professor E. HÜCKEL (Marburg) eine Nachprüfung der in Punkt 1 und 2 aufgestellten Behauptungen KREMANNS auf thermodynamischer Grundlage vorgenommen mit folgendem Ergebnis.

Bei der idealen Lösung ergibt sich für die Größe des Verhältnisses $\lambda_s : T_s$, unterhalb derer ein Wendepunkt auftritt, zu $2\,R \sim 4$ in naher Übereinstimmung mit KREMANN.

Für nicht ideale Lösungen lassen sich keine allgemeinen Voraussagen aus der Wärmetönung des Lösungs- und Verdünnungsvorganges für das Auftreten eines Wendepunktes herleiten. Die Rechnung läßt sich hier nur unter gewissen Vernachlässigungen durchführen, die sicher nicht allgemein erlaubt sind, aber für die hier behandelten Fälle zulässig sein dürften. Es wird nicht berücksichtigt, daß Lösungs- und Schmelzvorgang bei verschiedenen Temperaturen stattfindet.

Es wird der Unterschied der spezifischen Wärme zwischen Kristall und Flüssigkeit für den gelösten Stoff vernachlässigt, so daß ein in der Rechnung auftretendes Glied, das die Differenz dieser beiden Größen enthält, in Fortfall kommt.

Das Eutektikum der beiden Stoffpaare 4-Methylimidazol—Benzol und Imidazol—Naphthalin liegt beide Male rund 50° unter dem Schmelzpunkt des anomal sich verhaltenden Partners. Die Bestimmung der Lösungswärme des Methylimidazols in Benzol ist bei der etwa 25° unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur vorgenommen worden. Der Unterschied zwischen Lösungstemperatur und Schmelztemperatur des reinen Stoffes ist also nicht so groß, daß man nicht die Lösungswärme im Falle einer idealen Lösung in erster Annäherung gleich der Schmelzwärme setzen dürfte.

Unter den gemachten Voraussetzungen gilt, daß die differentielle Lösungswärme gleich der Summe von Schmelzwärme und Verdünnungswärme ist.

Für die Rechnung ist noch die Vorzeichenwahl anzugeben. Die differentielle molare Lösungswärme soll positiv gerechnet

werden, wenn zur Aufrechterhaltung der Temperatur bei der Auflösung Wärme zugeführt werden muß, die Auflösung also unter Abkühlung erfolgt. Die differentielle molare Verdünnungswärme Q_1 soll positiv gerechnet werden, wenn zur Aufrechterhaltung der Temperatur bei der Verdünnung Wärme zugeführt werden muß, die Verdünnung also unter Abkühlung erfolgt.

Unter diesen Voraussetzungen ergibt die Rechnung, daß der zweite Differentialquotient $\partial^2 \log c_1/\partial T^2$ sein Vorzeichen wechseln kann, wenn $\partial Q/RT\,\partial \log c_1 > 0$ und genügend groß ist. In Worten ausgedrückt: Es kann ein Wendepunkt auftreten, wenn genügend rasch mit abnehmender Konzentration des gelösten Stoffes (c_1) eine negative Verdünnungswärme, d. h. eine Erwärmung bei der Verdünnung auftritt.

Dies Ergebnis scheint in direktem Widerspruch zu der Behauptung Kremanns zu stehen. Dennoch ist eine Aufklärung dieses Widerspruches sehr einfach: Kremann rechnet die Mischungswärme stets mit dem umgekehrten Vorzeichen, als es sonst üblich ist[1]), wie eindeutig aus folgendem Satz hervorgeht[2]): „Bezeichnen wir mit $+dE$ eine Wärmeabsorption und mit $-dE$ eine Wärmeabgabe beim Mischungsvorgang."

9. Lösungswärmen (S.).

Aus diesen Überlegungen heraus ergab sich die Aufgabe nachzuprüfen, wie groß und von welchem Vorzeichen die Mischungswärmen sind, die bei der Lösung in Benzol und in Naphthalin auftreten. Die Untersuchung wurde auf die Lösung in Benzol beschränkt, weil sich herausstellte, daß das Arbeiten mit Naphthalin im Calorimeter bei 80° wegen des Absublimierens von Naphthalin Schwierigkeiten bereitete, die nur durch eine besondere Konstruktion des Calorimeters hätten behoben werden können.

Die Messungen der Lösungswärme des 4-Methylimidazols in Benzol haben wegen des Krieges leider nicht bis zu Ende durchgeführt werden können und mußten am entscheidenden Punkte abgebrochen werden. Sie sind nur bis zu einer Konzentration von 0·22 Mol/1000 g gelangt, während der Wendepunkt bei etwa 0·24 Mol/1000 g liegt. In dem gemessenen Bereich ist die Lösungs- und damit auch die Verdünnungswärme konzentrationsabhängig. Bei niedrigen Konzentrationen ist die Lösungswärme ungefähr gleich der Schmelzwärme, mit

[1]) Vgl. Meesil, Österr. Chem.-Ztg. **42** (1939) 380 Anm. [2]) R. Kremann, R. Meingart und F. Gugl, Mh. Chem. **35** (1914) 1241.

steigender Konzentration nimmt sie deutlich ab. Im gemessenen Konzentrationsbereich ist also die Verdünnungswärme positiv, d. h. es tritt eine Abkühlung bei der Verdünnung ein. Die Bedingung für das Auftreten eines Wendepunktes ist hier also nicht erfüllt. Es ist aber sehr gut möglich, daß bei höheren Konzentrationen die Verhältnisse sich umkehren, wenn der starke Anstieg des Molekulargewichtes mit der Konzentration, wie er sich nach den kryoskopischen Bestimmungen errechnet, aufhört und einem geringen Abfall Platz macht.

Im einzelnen ergaben sich in dem gemessenen Konzentrationsbereich folgende Zahlen:

Bei 1 Mol Methylimidazol auf 97 Mol Benzol = 0·13 Mol/1000 g beträgt die Lösungswärme −3200 cal/Mol gegenüber einer Schmelzwärme von −2840 cal. Bei 1 Mol auf 57·2 Mol Benzol = 0·22 Mol/1000 g ist sie dagegen nur −2170 cal. Die Auflösung einer weiteren Menge Methylimidazols in der zuerst genannten Lösung, die zu einer neuen Lösung von 1 Mol in 69·6 Mol Benzol führt, gibt nur eine molare Lösungswärme von −2600 cal. Im Konzentrationsgebiet bei 0·1 Mol/1000 g ist das Molekulargewicht noch fast normal, bei 0·2 Mol/1000 g beginnt der Anstieg; schätzungsweise (aus der Kurve interpoliert) berechnet es sich für 0·2 Mol/1000 g zu 175.

Die Lösungswärmen zeigen also eine starke Abhängigkeit von der Konzentration. Daß der Gang der Lösungswärmen nicht etwa auf Versuchsfehler zurückzuführen ist, ergibt sich aus entsprechenden Bestimmungen der Lösungswärme von Naphthalin in Benzol, die unabhängig von der Konzentration den mit der Schmelzwärme des Naphthalins (−4550) fast übereinstimmenden Wert von −4350 cal/Mol lieferten (Extremwerte 4376 und 4323). Beim Pyrazol ergaben sich freilich stärker schwankende Werte bei Einzelbestimmungen, deren Ursache trotz mehrfacher Wiederholung der Messungen bei gleichen Konzentrationen nicht festgestellt werden konnte; möglicherweise spielt eine Polymorphie des Pyrazols mit. Jedenfalls ist sicher, daß beim Pyrazol die negative Lösungswärme mit steigender Konzentration nicht kleiner wird wie beim 4-Methylimidazol; es scheint im Gegenteil eher ihr Absolutwert etwas größer zu werden. Bei der Konzentration 1 Mol Pyrazol auf 80 Mol Benzol ist die Lösungswärme des Pyrazols praktisch gleich der Lösungswärme des Naphthalins.

Aus dem einwandfreien Gang der Lösungswärmen beim 4-Methylimidazol folgt, daß bei der Bildung auch nur etwas konzentrierterer Lösungen (über 0·1 Mol/1000 g hinaus) Vorgänge stattfinden müssen.

die mit Energieänderungen verbunden sind. Das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmungen legt das Auftreten von Assoziaten nahe, die aus einer größeren Anzahl Molekülen bestehen und bei ihrer Bildung Wärme frei werden lassen. Die gefundenen Molekulargewichte brauchen nicht allen in der Lösung befindlichen Einzelteilchen zuzukommen, sondern es wird sich bei ihnen um mittlere Molekulargewichte handeln, die von einem Teil der in Lösung befindlichen Teilchen überschritten, von dem anderen Teil unterschritten wird. Da zur Erkennung höherer molekularer Gebilde unter Umständen, nämlich, wenn es sich um mehr oder weniger gestreckte Teilchen handelt, die Viscosität der Lösungen dienen kann, wurden auch die Viscositäten der benzolischen Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur für Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, 4-Methylimidazol und zum Vergleich auch für Naphthalin bestimmt.

10. Viscositäten der Lösungen in Benzol (S.).

Als Ausgangspunkt zum Vergleich dient am besten das Verhalten von Naphthalin in Benzol. Die Viscosität des Benzols wird durch Auflösen von Naphthalin kaum verändert; es findet ein ganz geringfügiges Ansteigen mit der Konzentration statt. Dasselbe Bild zeigt sich beim Pyrrol. Pyrazol gibt bei 50° fast genau dieselben Werte wie Naphthalin; bei 30° ist der Anstieg mit der Konzentration etwas größer. Dagegen steigen die Viscositäten der Lösungen von Imidazol und 4-Methylimidazol wesentlich stärker an, sowohl bei 30° wie bei 50°; die für diese beiden Verbindungen gefundenen Werte fallen fast zusammen. Den Beobachtungen beim Imidazol ist durch dessen beschränkte Löslichkeit eine Grenze gesetzt. Bei höheren Konzentrationen von 4-Methylimidazol werden recht beträchtliche Werte erreicht.

Die Sonderstellung des Imidazols und Methylimidazols gibt sich deutlich bei der Berechnung der spezifischen Viscosität und der k_m-Konstanten nach Staudinger zu erkennen. Bei den normal sich verhaltenden Lösungen ist der Ausdruck

$$\frac{\eta_{sp}}{c} \left(\text{wobei } \eta_{sp} = \frac{\eta_c - \eta_0}{\eta_c}\right)$$

eine von der Konzentration unabhängige Konstante; beim Imidazol und 4-Methylimidazol steigt er stark mit der Konzentration an. Für das 4-Methylimidazol wird beispielsweise bei 30° k_m bei einer Konzentration von 0·04 Mol/l 0·18, 0·01 Mol/l 0·44, 0·6 Mol/l 0·68. Nach den Erfahrungen, die Staudinger an den Lösungen von ketten-

förmigen Molekülen gemacht hat, ist eine Zunahme des Quotienten η_{sp}/c durch eine Zunahme der Kettenlänge zu erklären. Legt man hier die gleiche Annahme zugrunde, so würde das bedeuten, daß sich mit steigender Konzentration zunehmend längere stäbchenförmige Aggregate bilden.

11. Rückblick auf die Versuchsergebnisse im allgemeinen.

So zahlreich und verschiedenartig auch die Beobachtungen sind, so ergibt sich daraus doch kein klares Bild von dem besonderen Zustand, der in einer mäßig verdünnten Lösung von Imidazol und 4-Methylimidazol herrschen muß. Insbesondere ist es auffallend, daß das Dipolmoment so gar keinen Aufschluß über die Assoziation gibt, die nach den anderen Beobachtungen vorliegen muß. Das Dipolmoment ist nämlich fast unabhängig von der Konzentration. Sein Wert gehört zu den größten Werten, die gemessen sind. In Dioxan ist es kleiner als in Benzol, doch steht diese Verkleinerung in keinem Verhältnis zu dem Betrage der Entassoziation. Daß hier kein Zusammenhang besteht, ergibt sich auch aus den Messungen an Lösungen der gleichen Konzentration (0·043 Mol/1000 g) in Dioxan unter verschiedenen Bedingungen. In schmelzendem Dioxan, bei 12°, ergibt sich ein Molekulargewicht von 165, in siedendem Dioxan, bei 100°, von 106; das Moment beträgt bei 20° 4·94 D, bei 90° 4·66 D. Wie ungewöhnlich hoch der Assoziationsgrad in Lösungsmitteln ist, die nicht entassoziierend wirken, lehrt der Vergleich mit Alkohol. Bei einer Konzentration von 0·6 Mol/1000 g hat Alkohol in gefrierendem Benzol ungefähr das doppelte Molekulargewicht[1]). Imidazol in siedendem Benzol das fünffache. Eine starke Assoziation, die sich im Dipolmoment nur wenig bemerkbar macht, ist bisher nur bei Lösungen von Nitrobenzol in Cyclohexan beobachtet worden[2]). Allerdings ist, von wenigen Verbindungsklassen, wie den Alkoholen, abgesehen, überhaupt die Kenntnis von Zusammenhängen zwischen den nach klassischen Verfahren durch Molekulargewichtsbestimmung ermittelten Assoziationen und dem Dipolmoment noch recht lückenhaft.

Ein wenigstens teilweises Verständnis für die beobachteten Erscheinungen kann nun, wie im folgenden gezeigt werden wird, auf

[1]) J. Meisenheimer, Liebigs Ann. Chem. **482** (1930) 130. [2]) Das Dipolmoment des Nitrobenzols nimmt in Cyclohexan ungefähr in gleichem Maße ab wie in Benzol, obwohl die Assoziation sehr viel größer ist. Davy und N. V. Sidgwick, J. chem. Soc. London **1933**, 281. Jenkins und E. Sutton, J. chem. Soc. London **1935**, 610 (Abb. 2).

Grund der Kenntnis der konstitutiven Eigentümlichkeiten des Imidazols und des Pyrazols gewonnen werden. Deshalb muß eine eingehende Erörterung der Konstitution dieser Verbindungen vorausgeschickt werden.

II. Die Konstitution des Imidazols und Pyrazols und das Dipolmoment.

Nach der modernen Theorie des aromatischen Bindungszustandes ist die Stabilität eines aromatischen Systems in einem Sechsring oder in einem Fünfring von aromatischem Charakter durch eine besonders stabile Gruppe von sechs Elektronen, die den sechs potentiellen Valenzen BAMBERGERS entsprechen, bedingt. Diese sechs Elektronen sind sogenannte Elektronen zweiter Art oder π-Elektronen. Diese haben eine andere Eigenfunktion und damit auch eine andere Ladungsverteilung als die Elektronen erster Art oder σ-Elektronen, bei denen die Ladungsverteilung symmetrisch oder nahezu symmetrisch um die Bindungsrichtung ist. Durch die σ-Elektronen werden die peripheren Ringbindungen eines aromatischen Systems bewerkstelligt. In einem heterocyclischen Fünfring werden für die fünf peripheren Bindungen zehn Elektronen benötigt. Weiter werden für die Bindung von Wasserstoffatomen an die Ringglieder Elektronen verbraucht. Zählt man ab, wieviel Elektronen dann noch verbleiben, so stellt sich heraus, daß beim Imidazol und Pyrazol über die sechs σ-Elektronen der Sechsergruppe hinaus noch zwei Elektronen verbleiben. Da bei einem Atom nicht mehr als zwei π-Elektronen sein können, und σ-Elektronen fester als π-Elektronen gebunden sind, so stellen die beiden übrigen Elektronen ein einsames σ-Elektronenpaar dar. Soll die Elektroneutralität der einzelnen Atome gewahrt bleiben, so ist es dem Stickstoffatom zuzuteilen, das kein Wasserstoffatom trägt. Beim Pyrrol dagegen ist außer der Sechsergruppe kein weiteres Elektron mehr vorhanden. Eine solche Formulierung macht es verständlich, daß Imidazol und Pyrazol unter Aufnahme eines Protons Kationen bilden können und somit in Analogie zum Ammoniak zur Salzbildung fähig sind. Allerdings ist diese Fähigkeit nur schwach ausgesprochen, noch deutlicher beim Imidazol, das mit Wasser eine schwach alkalisch reagierende Lösung gibt, als beim Pyrazol, dessen wässerige Lösung neutral reagiert. Umgekehrt kann der Kern des Imidazols wie des Pyrazols auch ein Proton unter Bildung eines Anions abspalten, wodurch die Fähigkeit zur Bildung von Salzen unter Einwirkung von Basen gegeben ist. Aber auch diese

Fähigkeit ist nur schwach entwickelt. Im Imidazol wie im Pyrazol liegen also amphotere Stoffe vor, in denen der Betätigungsdrang des σ-Elektronenpaares zur Anlagerung eines Protons ziemlich gering ist. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem ebenfalls amphoteren Pyrrol besteht darin, daß hier das einsame σ-Elektronenpaar für die Anlagerung des Protons ohne Veränderung der abgeschlossenen Gruppe von sechs π-Elektronen zur Verfügung steht, während bei der Salzbildung des Pyrrols mit Säuren ein Elektronenpaar aus dieser Gruppe herausgeholt werden muß; dadurch ist die große Empfindlichkeit des Pyrrols gegenüber Säuren bedingt, die man beim Pyrazol und Imidazol nicht kennt. Die verhältnismäßige Reaktionsträgheit des einsamen σ-Elektronenpaares im Imidazol und Pyrazol, die sich in der geringen Basizität dieser Verbindungen, insbesondere des Pyrazols zu erkennen gibt, kann auf Grund folgender Überlegungen verständlich gemacht werden. Die sechs π-Elektronen gehören infolge ihrer Beweglichkeit keiner bestimmten Bindung und keinem bestimmten Atom zu, sondern verteilen sich mit ihrer Ladung auf das Gesamtmolekül. Dies hat eine Rückwirkung auf die Verteilung der σ-Elektronen, möglicherweise in dem Sinne, daß das σ-Elektronenpaar beim Stickstoffatom durch die π-Elektronen teilweise verdrängt wird und deswegen nicht so leicht wie sonst zur Bindung eines Protons zur Verfügung steht; die π-Elektronen können aber ihrerseits aus Symmetriegründen ihrer Eigenfunktion (Sechsergruppe!) sich nicht an der Bindung des Protons beteiligen.

Wenn andererseits das an den Stickstoff gebundene Proton beim Imidazol, Pyrazol und auch Pyrrol leichter abgespalten wird als bei den aliphatischen Aminen, wie sich in ihrem sauren Charakter zu erkennen gibt, so kann dies dadurch erklärt werden, daß die zurückbleibende negative Ladung sich als π-Elektron über den Ring ausbreiten kann; infolgedessen bleibt in dem entstandenen Anion das σ-Elektronenpaar verhältnismäßig fest an das Stickstoffatom gebunden.

Die klassischen Formeln des Imidazols und Pyrazols geben die Ladungsverteilung nicht richtig wieder; es sind nur Grenzformeln, die eine näherungsweise bildliche Darstellung des wahren Bindungszustandes bedeuten. Zwischen diesen und anderen Grenzformeln besteht Mesomerie, wie im folgenden erörtert werden soll.

Die klassische Strukturlehre, nach der die heterocyclischen Fünfringe von aromatischem Charakter mit zwei Doppelbindungen im

Ring geschrieben werden, und bei der jedes Atom der Oktettregel gehorcht, läßt für das Pyrazol wie das Imidazol zwei Formeln als möglich vorhersehen, eine unpolare und eine polare, die sich nur in der Verteilung der π-Elektronen, das sind hier die Doppelbindungen im Ring und das Elektronenpaar des den Wasserstoff tragenden Stickstoffatoms, voneinander unterscheiden. Die Formeln können auf zwei Weisen auseinander hervorgehen, entweder durch Elektronenverschiebung oder durch Wanderung eines Protons; im letzteren Falle findet eine gleichzeitige Verschiebung von Bindungselektronen nicht statt. Die Übergangsmöglichkeiten lassen sich unter Benutzung der verschiedenen Schreibweisen durch folgende Bilder darstellen, in denen ein Kreuzchen $\times$ ein π-, ein Punkt $\bullet$ ein σ-Elektron bedeutet; $\leftrightarrow$ bedeutet Mesomerie, verbindet also durch einfache Elektronenverschiebung auseinander hervorgehende Formeln, $\rightleftharpoons$ bedeutet Tautomerie, verbindet also durch Wanderung eines Protons auseinander hervorgehende Formeln. (Formeln siehe S. 148.)

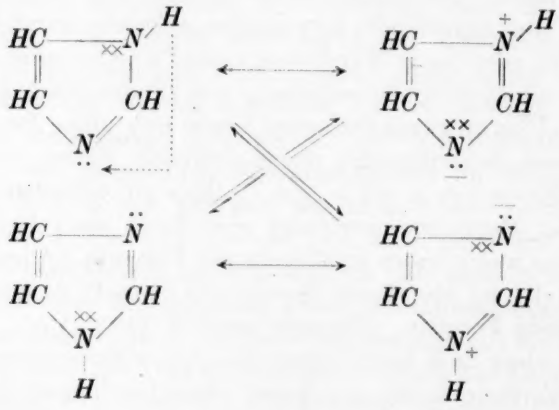
Die in einer Zeile befindlichen, durch das Mesomeriezeichen verbundenen Formeln stellen zusammen einen bestimmten Zustand des Moleküls dar, bei dem die Ladungsverteilung zwischen den beiden ausgeschriebenen Grenzformeln liegt. Bei der Tautomerie besteht die Besonderheit, daß die beiden tautomeren Formen identische Moleküle darstellen, da eine Form aus der anderen durch Umklappen um eine Achse auseinander hervorgehen, die senkrecht durch die Mitte der Verbindungslinie der beiden Stickstoffatome hindurch geht. Diese Besonderheit ist nicht mehr bei Derivaten vorhanden; so würden beispielsweise, wenn in der oberen Zeile die Grenzformeln des 4-Methylimidazols stünden, in der unteren die Grenzformeln des 5-Methylimidazols erscheinen. Dagegen würde das bei Ablösung des Protons verbleibende, als Zwischenstufe bei der tautomeren Umwandlung anzunehmende Anion sich auch hier nur durch die Verteilung der π-Elektronen im Ring, die hier nach klassischer Art den einzelnen Atomen bzw. Bindungen zugeteilt sind, unterscheiden.

Die zwei Formeln, die sich so für das Anion des 4- und 5-Methylimidazols ergeben, stehen also im gleichen Verhältnis zueinander wie die Grenzformeln mesomerer Verbindungen; sie haben daher keine reelle Bedeutung, sondern sind nur die Grenzformeln für das mesomere Anion, das dem 4- und 5-Methylimidazol gemeinsam ist.

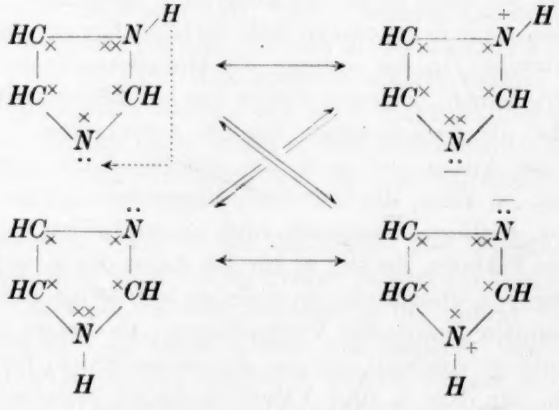
Die willkürliche Zuteilung der π-Elektronen zu den einzelnen Atomen und Bindungen, die oben in Anlehnung an die klassischen

Imidazol. Klassische Formeln mit Doppelbindungen, ergänzt durch Angabe der einsamen Elektronenpaare.

Unpolare Struktur. Polare Struktur.



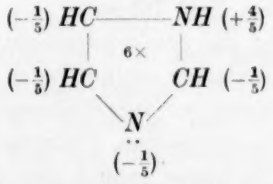
Aromatische Struktur unter Hervorhebung der Sechsergruppe in Anlehnung an BAMBERGERS Pyrrolformel.



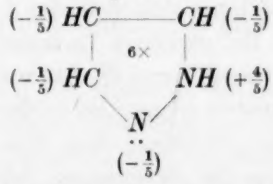
Für Pyrazol ergibt sich eine ganz entsprechende Formulierung

Vorstellungen vorgenommen ist, kann man von vornherein vermeiden, wenn man die Verhältnisse etwas anders darstellt, indem man sich die π-Elektronen gleichmäßig im Ring verteilt denkt. Nimmt man also an, daß sich, ohne Rücksicht auf die verschiedene Natur von Kohlenstoff und Stickstoff, die Ladung der Sechsergruppe im Ring gleichmäßig verteilt, ferner, daß das einsame σ-Elektronenpaar am wasserstofffreien Stickstoffatom diesem zuzuteilen ist, und daß ferner die fünf peripheren σ-Bindungen im Ring unpolar sind, so ergibt sich folgendes Bild. Auf jedes Ringatom entfällt ein Anteil von $^6/_5$ π-Elektronen, mithin bekommt jedes der drei Kohlenstoffatome, sowie das mit keinem Wasserstoffatom verbundene Stickstoffatom eine negative Überschußladung von $-\,^1/_5$ Elementarladung; für das wasserstofftragende Stickstoffatom ergibt sich hingegen eine positive Überschußladung von $+\,^4/_5$ Elementarladungen. Das Ergebnis wäre ein polares Molekül, dessen Polarität auf einem Ladungsunterschied von einer Elementarladung zwischen beiden Stickstoffatomen und einer negativen Ladung von je $-\,^1/_5$ der Kohlenstoffatome beruhte, entsprechend folgender Formel:

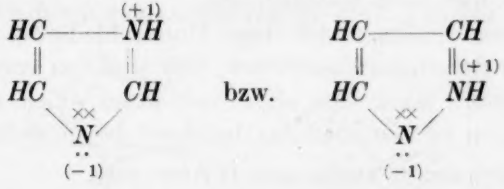
Imidazol



Pyrazol



Der Unterschied zwischen der unpolaren und polaren klassischen Grenzformel ist hier verschwunden; es wird ein zwischen beiden liegender Zustand dargestellt, der polar ist, aber einen geringeren Ladungsunterschied zwischen den beiden Stickstoffatomen aufweist als die klassische polare Formel, nämlich eine Elementarladung statt zwei Elementarladungen. Dafür erscheinen allerdings auch die C-Atome negativ geladen. Doch ergibt sich für eine Ladungsverteilung ein kleineres Dipolmoment als für die polaren Formeln



Die ausschließliche Zuteilung des letzten σ-Elektronenpaares zum wasserstofffreien Stickstoffatom, sowie die gleichmäßige Verteilung der π-Elektronen auf die fünf Ringatome ist freilich willkürlich. Wie sich die Ladung der π- und σ-Elektronen im energieärmsten Grundzustand wirklich verteilt, könnte nur eine quantenmechanische Berechnung der Ladungsverteilung lehren, die zur Zeit noch nicht durchführbar erscheint. Doch ist soviel sicher, daß ein Polaritätsunterschied für die zwei Stickstoffatome herauskommen wird. Geht man bei der Berechnung nach dem sogenannten ersten Näherungsverfahren[1]) vor, bei dem eine Beteiligung der durch klassische Formeln wiederzugebenden Grenzformeln am Grundzustand errechnet wird, so ist auch ohne Durchführung der Rechnung im einzelnen klar, daß bei Beteiligung einer stark polaren Grenzformel im Endergebnis eine Polarität herauskommen muß, die aber kleiner sein wird, als sich für die polare Grenzformel allein errechnet.

Es fragt sich nun, ob sich noch weiter ohne Durchführung einer solchen Rechnung nicht doch schon grobe qualitative Voraussagen wenigstens über einen Unterschied über Imidazol und Pyrazol machen lassen. Tatsächlich lassen sich verschiedene Argumente für eine stärkere Polarität des Imidazols ins Feld führen.

1. Bei gleichem Ladungsunterschied der Stickstoffatome ist die polare Grenzformel (S. 149 unten) des Imidazols stärker polar als die des Pyrazols wegen der größeren Entfernung der aufgeladenen Atome Es wäre denkbar, daß aus quantenmechanischen Gründen beim Imidazol die Beteiligung der polaren Struktur größer sein könnte als beim Pyrazol. Bei der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der π-Elektronen im Ring, entsprechend Formel (S. 149 oben), müßte jedoch das Moment für Imidazol und Pyrazol gleich groß ausfallen.

2. Die Polarität betrifft beim Pyrazol zwei Nachbaratome, beim Imidazol nicht. Die Kräfte, die einer Aufladung zweier chemisch unmittelbar verbundenen Atome entgegenwirken, sind aus elektrostatischen Gründen größer, als wenn die Atome entfernt sind. Die Rückwirkung auf die σ-Bindung zwischen den N-Atomen wird in der polaren Form hier recht merklich sein.

In welchem Umfange sich diese Unterschiede bei der quantenmechanischen Berechnung auswirken, läßt sich von vornherein nicht angeben. Berührt auch nur einer von ihnen einen maßgebenden Faktor dabei, so ist klar, daß das Imidazol des größeren Polaritäts-

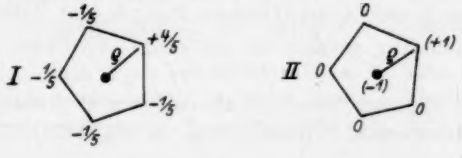
[1]) Vgl. E. Hückel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 752.

unterschiedes seiner Stickstoffatome wegen stärker polar sein, d. h. ein größeres Dipolmoment haben muß, als das Pyrazol. So wird das große Dipolmoment des Imidazols verständlich. Es hat — ebenso wie das wesentlich kleinere Moment des Pyrazols und Pyrrols — nichts mit dem Moment aliphatischer und alicyclischer Amine zu tun, das auf den pyramidalen Bau dieser Amine am Stickstoff zurückzuführen ist.

Ein gewisses Interesse dürfte die überschlägige Berechnung des Dipolmomentes für die polaren Grenzformeln des Imidazols und des Pyrazols, bei denen der Ladungsunterschied zwei Elementarladungen beträgt, beanspruchen. Für das Imidazol ergibt sich unter Vernachlässigung der Teilmomente der $C-H$-Bindungen und der $N-H$-Bindung bei einem Abstand von 2·2 Å zwischen den N-Atomen, der sich bei einem Abstand von 1·35 Å zwischen den Ringatomen errechnet, ein Moment von 10·4 D. Das ist erheblich größer als der gefundene Wert und steht im Einklang damit, daß am Grundzustand des Moleküls die polare Formel im Sinne der Mesomerie nur mitbeteiligt ist. Für das Pyrazol ergibt sich bei einem Abstand der N-Atome von 1·35 Å der Wert 6·4 D, während nur 1·7 D gemessen ist, der Unterschied zwischen Rechnung und Messung ist also erheblich größer als beim Imidazol.

Legt man dagegen für die Berechnung der Momente die Formeln S. 149 oben zugrunde, die einer gleichmäßigen Verteilung der Sechsergruppe über die Ringatome entsprechen, so erhält man für beide Verbindungen denselben Wert von 5·5 D. Dieser stimmt für das Imidazol ganz gut mit den gemessenen Werten zusammen, da er zwischen dem in Benzol (6·2) und dem in Dioxan (4·8) gemessenen Wert liegt und mit dem in Naphthalin gemessenen (5·4) fast zusammenfällt; für das Pyrazol (1·7 gemessen) stimmt er dagegen gar nicht.

Die Berechnung des Moments aus der Formel S. 149 oben gestaltet sich wie folgt: Der Ring sei der Einfachheit halber als ein reguläres Fünfeck mit der Seitenlänge $a = 1{\cdot}35$ Å angenommen, dem ein Kreis mit dem Radius ϱ umschrieben ist. Die Ladungsverteilung in der Formel denke man sich durch eine andere ersetzt, die das gleiche Moment hat:



Das Moment von II ist $e \cdot \varrho \cdot 1$; also wird, da $\varrho = a/2 \sin 36° = a \cdot 0{\cdot}85$, $\mu = 4{\cdot}80 \cdot 10^{-10} \cdot 1{\cdot}35 \cdot 10^{-8} \cdot 0{\cdot}85 = 5{\cdot}5$ D.

Die klassischen polaren Formeln führen zwar qualitativ zu der experimentell festgestellten Tatsache, daß Imidazol ein viel größeres Dipolmoment hat, als das Pyrazol, geben aber viel (um den Faktor 2 bzw. 4) zu hohe Werte. Die aus den „zentrischen" Formeln unter bestimmten, sicher nicht streng gültigen Voraussetzungen erhaltenen Momente sind für beide Verbindungen gleich; sie tragen also dem experimentell festgestellten Unterschied zwischen beiden keine Rechnung, dafür stimmt aber beim Imidazol der berechnete Wert gut mit dem experimentellen überein. Wie sehr alle solchen, ohne Zuhilfenahme der Quantentheorie durchgeführten überschlägigen Rechnungen über die Ladungsverteilung mit Unsicherheiten behaftet sind, zeigt sich auch noch, wenn man das 1-(*N*-)Methylimidazol zum Vergleich heranzieht, dessen Moment mit 3·6 D fast genau in der Mitte zwischen dem Moment des Imidazols und dem Moment des Pyrazols liegt. Für die im folgenden zu besprechenden Assoziationserscheinungen spielt, wie gezeigt werden wird, die Größe des Dipolmoments jedenfalls nur eine untergeordnete Rolle.

III. Die Assoziationserscheinungen.

Die verschiedenen Momente des Imidazols und Pyrazols können vorläufig theoretisch noch nicht erklärt werden. Dagegen könnte es scheinen, als ob lediglich aus der experimentellen Tatsache, daß Imidazol ein viel größeres Moment hat als Pyrazol, die erheblichen Unterschiede im Assoziationsgrad herzuleiten sind, wenn man nämlich die Assoziation einfach auf Dipolkräfte zurückführt. Diese Annahme ist aber keineswegs immer gestattet und läßt sich, wie gezeigt werden wird, gerade im vorliegenden Falle nicht aufrecht erhalten. Daß selbst bei ziemlich stark polaren Molekülen nicht immer Dipolrichtkräfte die Assoziation bewirken, darauf hat an Hand des Beispiels von Nitrobenzol und α-Nitronaphthalin G. Berger[1]) hingewiesen. G. Berger sieht auf Grund des Vergleiches der Assoziationsgrade dieser beiden Verbindungen die Hauptursache in der gegenseitigen Anziehung der aromatischen Ringe, die beim α-Nitronaphthalin verhältnismäßig größer ist als beim Nitrobenzol.

[1]) G. Berger, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 111. Vgl. auch W. Hückel und M. v. Schalscha-Ehrenfeld, J. prakt. Chem. (2) **154** (1939) 57.

Übrigens sind gerade beim Nitrobenzol, und zwar in Cyclohexanlösung, ähnlich wie beim 4-Methylimidazol in Benzol kryoskopisch abnorme hohe Molekulargewichte beobachtet worden, ohne daß gleichzeitig das Dipolmoment größere Änderungen erfahren hätte als in Benzol, in dem nur eine mäßige Assoziation des Nitrobenzols unter Momentverkleinerung stattfindet. Auch beim 4-Methylimidazol ist das Dipolmoment trotz der stark konzentrationsabhängigen, sehr erheblichen Assoziation so gut wie gar nicht konzentrationsabhängig.

Ferner hat A. Piekara[1]) aus dem dielektrischen Verhalten von Nitrobenzol in Hexan und Tetrachlorkohlenstoff[2]) geschlossen, daß zwischen den Molekülen des Nitrobenzols nicht nur Dipolkräfte wirksam, vielmehr noch Koppelungskräfte zweiter Art vorhanden sind, welche im wesentlichen die Assoziation bedingen und somit als die eigentlichen Assoziationskräfte anzusehen sind.

Das Imidazol wie das Methylimidazol besitzt wie das Nitrobenzol Scheibchenform, und es ist sehr gut denkbar, daß sich eine größere Anzahl dieser Scheibchen in Form einer Säule übereinander zu lagern vermag. Allein es hat seine Bedenken, für den Zusammenhalt solcher übereinander liegenden Scheibchen allein die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den aromatischen Bindungssystemen verantwortlich zu machen. Dagegen spricht die Tatsache, daß die Assoziationen in Benzol beobachtet werden. (Cyclohexan ist überhaupt nicht imstande, den Gitterverband der Moleküle des Imidazols oder 4-Methylimidazols in nennenswertem Betrage zu lösen, wie aus der geringen Löslichkeit hervorgeht.) Benzol müßte nämlich, da es ebenfalls ein aromatisches System besitzt, infolge der Ähnlichkeit, die in den zwischenmolekularen Bindungskräften zwischen Systemen von aromatischem Charakter vorhanden ist, besonders geeignet sein, sich zwischen die Imidazolscheibchen der Säulen einzuschieben, ein oder mehrere dieser Scheibchen zu ersetzen und so eine Entassoziation herbeizuführen. Dagegen wirkt als entassoziierendes Lösungsmittel Dioxan. Dioxan ist, wie auch andere Stoffe von Äthercharakter, ein Lösungsmittel, welches die Assoziation der Alkohole sehr weitgehend aufzuheben vermag. Beim Imidazol ist seine entassoziierende Kraft freilich nicht so stark wie bei den Alkoholen, aber doch recht merklich. Die entassoziierende Wirkung des Dioxans auf assoziierte

[1]) A. Piekara, Acta physic. pol. **6** (1937) 130. C. R. Acad. Sci. Paris **204** (1937) 1106. Z. Physik **108** (1938) 395. [2]) Siehe dazu die Versuche von N. N. Pal, Philos. Mag. (7) **10** (1930) 265. Chem. Zbl. **1930** (II), 2875.

Alkohole beruht darauf, daß das Dioxan mit einem seiner einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff dieselbe Art der Wechselwirkung eingehen kann, wie zwei Alkoholmoleküle miteinander; es kann sich in beiden Fällen zwischen Sauerstoff und dem *OH*-Dipol die Wasserstoffbrücke oder Wasserstoffbindung genannte Beziehung herstellen. Es ist hier gleichgültig, wie man im einzelnen das Zustandekommen dieser besonderen Art des Zusammenhalts zweier Moleküle ansieht. Beim Imidazol ist jedenfalls grundsätzlich die gleiche Art des Zusammenhalts der Moleküle möglich wie bei den Alkoholen; es besitzt ein als Proton abdissoziierbares Wasserstoffatom an dem einen Stickstoffatom, sowie eine Stelle, die ein solches Proton aufzunehmen vermag, nämlich das zweite Stickstoffatom, an dem, wie oben gezeigt wurde, erforderlichenfalls das zur Bindung notwendige einsame Elektronenpaar zur Verfügung gestellt werden kann. Nimmt man ein auf diese Weise zwischen zwei Imidazolmolekülen bestehende Wasserstoffbrücke als Bindeglied in den Assoziaten an, so wird verständlich, weshalb Benzol ebensowenig wie bei Alkoholen eine Entassoziation zu bewirken vermag, während Dioxan dazu imstande ist.

Weiter spricht für die Betätigung eines Protons in den Assoziaten die Beobachtung, daß bei höheren Konzentrationen — beim Imidazol von etwa 1 Mol-% an — die Lösungen von Imidazol und 4-Methylimidazol in Benzol eine deutliche elektrische Leitfähigkeit besitzen, die eine Bestimmung des Dipolmoments bei diesen Konzentrationen unmöglich macht. Auch die Schmelze des Imidazols besitzt eine beträchtliche Leitfähigkeit von $1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ bei 95°; die spezifische Leitfähigkeit des 4-Methylimidazols ist mit $5 \cdot 10^{-4}$ geringer, aber in beiden Fällen läßt sich das Dipolmoment für den geschmolzenen Zustand nicht bestimmen. Dagegen ist dies beim Pyrazol möglich, dessen spezifische Leitfähigkeit bei 95° nur rund $2{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ beträgt (es wird hier ein etwas kleineres Moment [rund 1·5 D] gefunden als in Lösung).

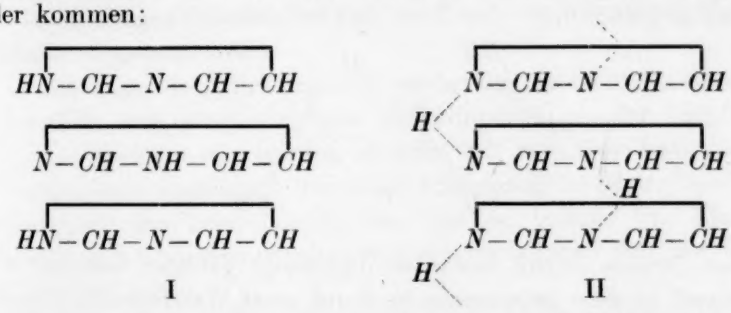
Die Verhältnisse der Leitfähigkeit zeigen, daß die Beweglichkeit des Protons im Imidazol und auch im 4-Methylimidazol größer ist als im Pyrazol. Daraus kann man folgern, daß dieses Proton tatsächlich, wie oben angenommen, wesentlich für die Erscheinungen der Assoziation ist.

Der Beweis hierfür läßt sich noch auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch Vergleiche mit dem 1-(*N*-)Methylimidazol erbringen, dem der Wasserstoff am Stickstoff fehlt. Hier fehlen auch die Assozia-

tionserscheinungen völlig; der Anstieg des Molekulargewichtes mit der Konzentration ist selbst im Vergleich mit dem Pyrazol sehr gering. Das Dipolmoment ist zwar kleiner als beim Imidazol und 4-Methylimidazol, doch erheblich größer als beim Pyrazol; dieser Umstand spricht ganz besonders deutlich dafür, daß durch die Größe des Moments ausdrückbare Richtkräfte beim Imidazol wie beim Pyrazol nicht den Assoziationsgrad bestimmen.

Faßt man alle Erfahrungen zusammen und erinnert sich dabei noch der Beobachtungen über die abnormen Beziehungen zwischen spezifischer Viscosität und Konzentration beim Imidazol und 4-Methylimidazol, so kann man sich das Zustandekommen der diesen beiden Verbindungen eigentümlichen Assoziation durch folgendes Bild veranschaulichen.

Die Assoziate des Imidazols und 4-Methylimidazols bestehen aus übereinander geschichteten Fünfringen. In diesen können jeweils die Stickstoffatome übereinander liegen, und zwar so, daß immer ein wasserstofftragendes und wasserstofffreies Stickstoffatom übereinander kommen:



I II

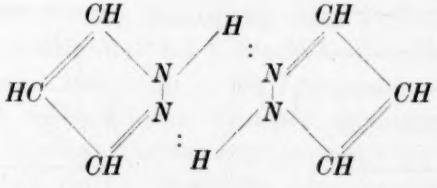
Dann kann sich zwischen diesen Atomen eine Wasserstoffbrücke herstellen, wie es die Zeichnung II andeutet. Die Dipolachsen der zunächst unverändert gedachten Moleküle bilden dabei einen Winkel von 144°; diese Lage der Dipole bedeutet eine, wenn auch nicht sehr starke Anziehung. Beim Pyrazol würde bei der gleichen Art der Assoziation mit übereinander liegenden Stickstoffatomen ein Winkel von 72° und damit eine gewisse Abstoßung herauskommen. Die angenommene gekreuzte Lage der Dipolachsen würde zwar nicht erklären, weshalb die jeweils mit dem normalen Molekulargewicht berechnete[1]) Molekularpolarisation trotz der stark zunehmenden

[1]) O. Fuchs und K. L. Wolf, Dielektrische Polarisation. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. I. 1935. S. 425.

Assoziation mit steigender Konzentration sich kaum ändert, aber sie steht auch nicht im unmittelbaren Widerspruch mit diesem Befund. Denn zwei Dipole, die einen Winkel von 144° miteinander bilden, haben ein Moment, das nicht sehr verschieden von dem Moment des einzelnen Dipols ist. Allerdings ist das Moment des Assoziates aus dem Modell, das aus übereinander liegenden Dipolen besteht, nicht ohne weiteres zu berechnen, da die Veränderung in der Ladungsverteilung, die durch das Zustandekommen der Wasserstoffbrücke bedingt wird, mitspielt.

Die Assoziation des Pyrazols muß ganz anderer Art sein als die des Imidazols. Man kann dafür folgendes, allerdings vorläufig noch ganz hypothetisches Bild entwerfen.

In der Lösung des Pyrazols findet überwiegend Assoziation zu einem Dimeren, erst bei höherer Konzentration Kettenassoziation von drei und vielleicht auch noch mehr Pyrazolmolekülen statt. Für das Dimere ist wegen der 1,2-Stellung der Stickstoffatome die zweimalige Bildung der Wasserstoffbrücke unter Ausbildung eines Sechsringes möglich:



Dieses Dimere dürfte besonders bevorzugt gebildet werden; beim Imidazol ist eine entsprechende, durch zwei Wasserstoffbrücken erfolgende Verknüpfung zweier Moleküle in der Ebene nicht möglich.

Ob die hier entwickelte Hypothese vom Bau der Assoziate das Richtige trifft, wird wohl nur eine Untersuchung der Struktur von Lösungen des Imidazols und des 4-Methylimidazols lehren können. Es ist möglich, daß sich hier günstige Objekte für ein Eindringen in die Struktur von Flüssigkeiten und Lösung bieten. Vorstellungen, wie sie G. W. Stewart[1]) auf Grund der Streuung von Röntgenstrahlen an Flüssigkeiten unter dem Stichwort cybotaktische Struktur entwickelt hat, und die nach H. R. Ward[2]) zur Erklärung

[1]) Ausführliche Zusammenfassungen: G. W. Stewart, Physic. Rev. (2) **35** (1930) 726 und Rev. mod. Physics **2** (1930) 116. [2]) H. R. Ward, J. chem. Physics **2** (1934) 153.

des abnormen kryoskopischen Verhaltens von Benzol in Cyclohexan heranzuziehen sind, ließen sich gerade an den hier untersuchten Lösungen überprüfen und vielleicht auch weiter entwickeln.

Einige Beobachtungen über das Verhalten der Lösung von 4-Methylimidazol in Tetrachlorkohlenstoff sind in diesem Zusammenhange interessant. Gibt man Kristalle von 4-Methylimidazol in wasserfreien Tetrachlorkohlenstoff, so lösen sie sich vollständig auf, wovon man sich unter dem Mikroskop überzeugen kann. Auch bei $-20°$ findet Lösung statt; man sieht die Schlieren der gebildeten Lösung in Tetrachlorkohlenstoff. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung gibt abnorm hohe Molekulargewichte:

g Methylimidazol	Konzentration in Mol/1000 g	Δ	Molekulargewicht
0·0387	0·0149	0·120	306
0·1260	0·0485	0·160	746
0·3448	0·133	0·180	1820

Nach einigen Stunden hat sich am Rande der Flüssigkeit Methylimidazol ausgeschieden.

Gibt man Methylimidazol in siedenden Tetrachlorkohlenstoff, so scheidet sich gleich flüssiges Methylimidazol an der Oberfläche ab. Eine Siedepunktserhöhung ist nicht mit Sicherheit festzustellen.

Gibt man umgekehrt Tetrachlorkohlenstoff zu Methylimidazol, so entsteht eine klare Lösung, die tagelang haltbar ist. Ziemlich konzentrierte Lösungen entmischen sich nach längerer Zeit, manchmal erst nach Wochen.

Es ist denkbar, daß die in der Kälte einige Zeit haltbare Lösung eine Scheinlösung mit submikroskopischen oder amikroskopischen Teilchen ist, die aber nicht Kristallkeime sind, sondern Flüssigkeitsstruktur besitzen.

IV. Schlußwort.

Keineswegs können alle Fragen, die sich aus den gemachten Beobachtungen über die heterocyclischen Fünfringe von aromatischem Charakter ergeben, als geklärt gelten. Auch die eingangs aufgeworfene Frage nach der Ursache für die Höhe der Siedepunkte bedarf zur Beantwortung noch weiterer Untersuchungen an anderen heterocyclischen Verbindungen, insbesondere am 1-Methylimidazol und am Pyridazin. Aber es kann jetzt wohl schon als ausgemacht gelten,

daß der Vorsprung, den das Imidazol vor dem Pyrazol in den Kohäsionskräften hat, auf der Beweglichkeit des am Stickstoff sitzenden Protons und gleichzeitig auf der Fähigkeit des Imidazolringes beruht, sich in besonderer Weise mit seinesgleichen zusammenlagern. Ein weiterer, in der vorliegenden Arbeit nicht berührter Zusammenhang besteht zwischen der Fähigkeit einer Verbindung zur Mesomerie und dem Siedepunkt, ein Zusammenhang, der auch den vergleichsweise hohen Siedepunkt des Pyrazols mit bestimmen wird. Die Verschieblichkeit der π-Elektronen in mesomeren Verbindungen, genauer die Zahl und die Energien der angeregten Zustände eines Moleküls gehen nämlich in den Dispersionseffekt ein, der die Universalität der Kohäsionskräfte bedingt und gewöhnlich die anderen, für die Kohäsionskräfte maßgebenden Faktoren, den Orientierungseffekt und den Polarisationseffekt, an Größe übertrifft. So ist beispielsweise die Mesomerie beim Anilin dafür verantwortlich zu machen, daß der Siedepunkt des Anilins ungewöhnlich hoch ist und den des Phenols erreicht, während aliphatische Amine wesentlich niedriger sieden als die Alkohole. Die Untersuchung dieser Frage liegt aber außerhalb des Rahmens, der der vorliegenden Arbeit gesteckt ist.

Die vorliegende Arbeit — der Inhalt der Diplom- und Doktor-Arbeiten der Herren Datow und Simmersbach — sollte vor der Veröffentlichung noch weiter ausgebaut werden. Insbesondere sollten noch Lösungswärmen, zumal die Lösungswärmen des 4-Methylimidazols bei höheren Konzentrationen bestimmt und das 1,2,4-Triazol weiter untersucht werden. Die Zeitumstände unterbinden aber jetzt die Fortführung der Untersuchungen voraussichtlich auf längere Zeit. Ihretwegen war es auch nicht möglich, einige Meßreihen zu ergänzen. Doch konnten einige Druckfehler, die sich in die Dissertation von Dr. J. Datow[1]) eingeschlichen hatten, ausgemerzt werden. Ob die Dissertation Simmersbach, bei der die experimentelle Arbeit kurz vor dem Abschluß abgebrochen werden mußte, mit dem gesamten Zahlenmaterial gedruckt werden wird, ist unter den heutigen Zeitumständen ungewiß. Deshalb hat einiges davon ausführlicher wiedergegeben werden müssen, als es sonst unter Hinweis auf die Dissertation geschehen wäre.

---

[1]) J. Datow, Assoziationen, Dipolmomente und Löslichkeiten stickstoffhaltiger Fünfringe. Breslau: Technische Hochschule 1939.

Experimenteller Teil.

1. Stoffe.

Pyrazol (D.).

Für die Darstellung des Pyrazols erwies sich am bequemsten die Synthese aus Acetylen und Diazomethan nach v. PECHMANN[1]). Für sie wurde folgendes Verfahren entwickelt.

Ein 10 l fassender Ballon wird mit einem Waschflaschenaufsatz, dessen Zu- und Ableitungsrohr einen Hahn besitzt, versehen. Der eine Hahn wird an ein Manometer angeschlossen, das Über- wie Unterdruck zeigen kann. Durch den anderen Hahn wird der Ballon mit einer Wasserstrahlpumpe luftleer gepumpt und dann aus einer Bombe mit Acetylen, das durch Bleiacetat, Schwefelsäure und Calciumchlorid gereinigt ist, gefüllt. Dann gießt man eine ätherische Diazomethanlösung, aus 100 g Nitrosomethylharnstoff bereitet[2]), ein. Darauf setzt man den Waschflaschenaufsatz wieder ein und befestigt ihn so, daß er Überdruck aushalten kann. Nun wird Acetylen bis zu 40 cm Überdruck eingepreßt, einige Male umgeschüttelt und stehen gelassen. Nach 2 Tagen prüft man den Druck nach. Ist er auf 1 Atm. gesunken und ist noch gelbes Diazomethan zugegen, so preßt man Acetylen nach. Ungefähr in 1 Woche ist das Diazomethan umgesetzt.

Das nach Eindampfen der Lösung auskristallisierende Pyrazol ist recht rein. Zur völligen Reinigung wird am besten im Hochvakuum sublimiert.

Imidazol (D.).

Für das Imidazol ließ sich kein vorteilhaftes Verfahren ausarbeiten. Die in der Literatur angegebenen Verfahren[3]) liefern sämtlich unbefriedigende Ausbeuten, die sich auf keine Weise gegenüber den Angaben der Literatur erhöhen ließen. Zur Reinigung muß das Imidazol destilliert, aus Benzol und Äther umkristallisiert und zuletzt durch mehrmalige Sublimation im Hochvakuum gereinigt werden.

4-Methylimidazol (S.).

Die Dauer des klassischen Verfahrens von A. WINDAUS und F. KNOOP[4]) konnte ganz erheblich abgekürzt werden. Läßt man das Gemisch aus Zinkhydroxyd, Ammoniak und Traubenzucker nicht 6 Wochen stehen, sondern erhitzt in einer Druckflasche 10 Minuten auf 100°, so fällt das Zinksalz als gelbbraunes Pulver aus, das beim Erkalten noch dunkler wird. Seine Menge ist fast genau dieselbe wie

---

[1]) v. PECHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **31** (1898) 2950. [2]) Nach F. ARNDT und J. AMENDE, Z. angew. Ch. **43** (1930) 444. [3]) Über die Dioxymaleïnsäure nach NEF, Liebigs Ann. Chem. **357** (1907) 291. H. O. L. FISCHER und TAUBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1707. WEIDENHAGEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1961. Aus Glyoxal, Formalin und Ammoniak nach DEBUS, Liebigs Ann. Chem. **107** (1858) 204. WYSS, Ber. dtsch. chem. Ges. **9** (1876) 1543; **10** (1877) 1366. BEHREND und SCHMITZ, Liebigs Ann. Chem. **277** (1894) 338. [4]) A. WINDAUS und F. KNOOP, Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 1166.

bei sechswöchentlichem Stehenlassen, und es wird aus ihm dieselbe Menge 4-Methylimidazoloxalat gewonnen, wie bei dem Verfahren von WINDAUS und KNOOP. Übrigens kann bei dem klassischen Verfahren noch wesentlich höhere Ausbeute an Zinksalz erhalten werden, wenn nach dem Abfiltrieren des in der Kälte ausgeschiedenen Zinksalzes die Lösung etwa $^1/_4$ Stunde im Autoklaven erhitzt wird. Bei einem Ansatz aus 1 kg Traubenzucker, 1·5 kg 25%igem Ammoniak und Zinkhydroxyd aus 1 kg Zinksulfat, für den WINDAUS und KNOOP eine Ausbeute von 200 g Zinksalz nach 6 Wochen angeben, waren nach 2 Monaten nur 100 g Zinksalz ausgefallen. Durch das Erhitzen im Autoklaven ließen sich aber noch weitere 220 g gewinnen, so daß insgesamt 120 g mehr erhalten wurden.

Bei der Aufarbeitung des Zinksalzes wurde ein etwas anderer Weg als in der klassischen Vorschrift beschritten. Das Filtrat der Schwefelwasserstoff-Fällung wurde nicht im Vakuum eingedampft, da die Lösung stark schäumt. Es wurde gleich mit Pottasche gesättigt und in einem großen Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen. Der nach Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde nicht in das Oxalat übergeführt, sondern im Vakuum destilliert. Das Methylimidazol geht dabei als schwach gelbliche Flüssigkeit über, die bald kristallisiert. Die letzte Reinigung erfolgt durch mehrfache Sublimation im Hochvakuum. Smp. 54·2° (mit geeichtem Thermometer an einer größeren Substanzmenge bestimmt). Da das 4-Methylimidazol hygroskopisch ist, muß es vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden. Bei allen Versuchen wurde darauf geachtet, daß das Methylimidazol vollkommen trocken war. Durch besondere Versuche wurde noch festgestellt, daß das abnorme Verhalten der benzolischen Lösungen des 4-Methylimidazols nicht durch Gegenwart von Wasserspuren hervorgerufen wird, indem künstlich solche Spuren in die vorher aufs sorgfältigste getrockneten Apparaturen eingeführt wurden. Übrigens wurde die gleiche Kontrolle auch bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung des Imidazols durchgeführt.

1-(*N*-)Methylimidazol wurde nach O. WALLACH[1]) aus Imidazol und Methyljodid in ätherischer Lösung dargestellt und durch mehrmalige Destillation gereinigt. Sdp.$_{760}$ 198° in Übereinstimmung mit der Literatur. In Kältemischung kristallisiert es; in der Literatur wird der Smp. zu −6° angegeben. Die Ausbeute ist sehr schlecht.

1, 2, 4-Triazol. Darstellung nach dem Verfahren von PELLIZZARI aus Formamid und Hydrazinhydrat (oder -sulfat) durch Erhitzen[2]).

Pyrrol. Das Pyrrol war ein reines Präparat von Merck, das nochmals durch Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt worden war, und gleich nach der Destillation als klare Flüssigkeit zur Untersuchung gelangte.

Naphthalin war gründlich in der Weise, wie es für Hydrierungen üblich ist, bis zu der zur Hydrierung erforderlichen Reinheit gereinigt.

Benzol war reinstes thiophenfreies Benzol der Firma Merck und durch Destillation über Phosphorpentoxyd getrocknet.

---

[1]) O. WALLACH, Ber. dtsch. chem. Ges. **15** (1882) 645. RUNG und BEHREND, Liebigs Ann. Chem. **271** (1892) 35. [2]) PELLIZZARI, Gazz. chim. Ital. (II) **24**, 225.

2. Dampfdichtebestimmungen nach V. Meyer.

Pyrazol bei 205° (Tetralindampf).

0·0918 g Pyrazol verdrängten 33·6 cm³ Luft bei 736·45 mm (korr.)
0·0954 g „ „ 35·0 „ „ „ 736·7 „ „

Molekulargewicht gef. 68·5; 68·25, ber. 68·0 (Buchner fand 70·6 in Diphenylamindampf [254°]).

Imidazol bei 306° (Benzophenondampf).

0·0930 g Imidazol verdrängten 34·0 cm³ Luft bei 739·75 mm (korr.)
0·0984 g „ „ 35·3 „ „ „ 741·8 „ „

Molekulargewicht gef. 68·0; 68·7, ber. 68·0.

3. Dichte.

Die Dichte d_4^t wurde bestimmt in einem Pyknometer von rund 5 cm³ Inhalt, dessen besondere Konstruktion aus der Abb. 5 ersichtlich ist.

Das Kölbchen faßt 5 cm³, sein Hals trägt innen und außen einen Schliff. Innen ist ein Glasstab von ungefähr 7 cm Länge eingepaßt, der an seinem Schliff eine Rille trägt, so daß die geschmolzene Substanz durch diese ein- und ausfließen kann. Auf den äußeren Schliff des Kölbchens paßt das Verschlußrohr, durch welches Substanz nach Belieben zugegeben oder mit einem Streifen Filtrierpapier durch Aufsaugen entfernt werden kann. Mit seinem Verschlußrohr wird das Pyknometer in einem Korken befestigt und in ein Temperaturbad gesetzt. Die Rille ist so stets auf der gewünschten Temperatur, so daß lästiges Auskristallisieren von Substanz in ihr fortfällt.

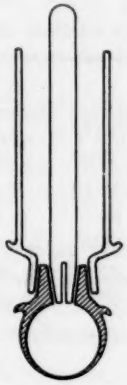


Abb. 5.

Pyrazol	70·0°	1·026; 1·029	D[1])	80·5°	1·019 S
	80·0°	1·020; 1·021	D[1])	110·0°	0·991
	90·0°	1·011	D	155·0°	0·952
	99·8°	1·0012[2])			
	99·8°	1·0025[2])			
Imidazol	95·0°	1·036	D	100·9°	1·030[3])
	110·0°	1·0222	S[4])		
	153·0°	0·9920	S		
	205·0°	0·937	S		

[1]) Zwei verschiedene Präparate. [2]) K. v. Auwers und Kohlhaas, Messungen an zwei verschiedenen Präparaten. Liebigs Ann. Chem. **437** (1924) 48. [3]) K. v. Auwers und W. Ernst, Z. physik. Chem. **122** (1926) 248. [4]) Mittelwerte aus zwei sehr gut übereinstimmenden Einzelmessungen. Der Wert für 205° ist wegen geringer Zersetzung als nicht ganz zuverlässig anzusehen, obwohl die Einzelwerte gute Übereinstimmung zeigen.

4-Methylimidazol	18·0°	1·036	D	56·0°	1·00965	S[1])
	50·0°	1·016	D	110·0°	0·9691	S
	60·0°	1·009	D	153·0°	0·9380	S
	70·0°	1·002	D	14·3°	1·0416[2])	
1, 2, 4-Triazol	153·0°	1·132	S			
	205·0°	1·089	S			
Naphthalin	80·5°	0·9756	S			
	110·0°	0·9517	S			
	153·0°	0·9143	S			

4. Brechungsindex und Molrefraktion (D.).

		n_{He}	M_{He}	P_0[3])
Pyrazol	99·0°	1·46755	18·82	18·8
	99·8°	1·47027	18·97[4])	—
	99·8°	1·46652	18·82[4])	—

	n_α	n_D	n_β	d_4^t	M_D
70·0°	1·4757	1·4795	1·4889	1·026	18·82
75·0°	1·4739	1·4774	1·4870	1·022[5])	18·82
80·0°	1·4721	1·4752	1·4849	1·019	18·80
85·0°	1·4698	1·4732	1·4827	1·015[5])	18·81
90·0°	1·4682	1·4716	1·4811	1·011	18·81
95·0°	1·4663	1·4696	1·4791	1·007	18·83
99·0°	1·4649	1·4682	1·4777	1·004	18·84

		n_α	n_{He}	n_β	M_{He}	P_0
Imidazol	95·0°	1·48075	1·48428 D	1·49442	18·76 D	18·8
	100·9°	1·47625	1·48006	1·48980	18·77[2])	—
4-Methylimidazol	18·0°[6])	1·50115	1·50572	1·51499	23·52	23·5
	50·0°[6])	1·48922	1·49298	1·50284	23·46	—
	60·0°	1·48627	1·48994	1·49982	23·50	—
	70·0°	1·48227	1·48553	1·49538	23·50	—
	14·3°[6])	1·50367	1·50774	1·51750	23·48	—

Molrefraktion des 1, 2, 4-Triazols in Wasser und Chinolin bei 20·0°.

Wasser: $d_4^{20·0°} = 0·99823$ $n_{He} = 1·3331$ $M_{He} = 3·71$

Chinolin: $d_4^{25·0°} = 1·0895$ $n_{He} = 1·62478$ $M_{He} = 41·85$

[1]) Siehe Anm. 4, S. 161. [2]) K. v. Auwers und W. Ernst, a. a. O. [3]) Bei der Berechnung des Dipolmoments eingesetzter Wert für die Polarisierbarkeit. [4]) K. v. Auwers und Kohlhaas, a. a. O. [5]) Nicht gemessen; Werte inter- bzw. extrapoliert. [6]) An unterkühlter Schmelze bestimmt.

Triazol g	Wasser g	f_2 (Molenbruch)	d	n_{He}	M_{He} Triazol	P_0
0·988	9·429	0·0266	1·019	1·34673	16·66	16·5
0·879	9·572	0·02338[1])	1·016	1·34521	16·75	—
	Chinolin					
0·991	10·284	0·1526	1·105	1·61677	16·31	—
0·787	10·144	0·1267	1·103	1·61892	16·19	—

5. Oberflächenspannung und molare Oberflächenenergie (S.).

Die Oberflächenspannung wurde nach der Steighöhenmethode, dem von S. Sugden[2]) angegebenen Verfahren entsprechend, bestimmt. Gearbeitet wurde mit zwei Kapillaren, deren Radius durch Auswägung mit Quecksilber sowie mit der Teilmaschine ermittelt wurde, nachdem sie nach Abschluß aller Messungen ungefähr an den Stellen durchschnitten wurden, bis zu denen die untersuchten Flüssigkeiten zu steigen pflegten. Schließlich wurde noch mit Wasser geeicht, für das $\gamma^{20} = 72{\cdot}7$ eingesetzt wurde. Alle drei Verfahren stimmten in ihrem Ergebnis sehr gut miteinander überein, die Auswägung mit Quecksilber und die Eichung mit Wasser sogar ganz ausgezeichnet.

Als Siedeflüssigkeiten für das Temperaturbad wurden benutzt: Aceton (56°), Cyclohexan (80·5°), Toluol (110°), Brombenzol (155°) und Tetralin (205°). Die von Fall zu Fall etwas unterschiedlichen Siedetemperaturen sind durch verschiedenen Barometerstand, beim Brombenzol teilweise durch etwas verschiedenen Feuchtigkeitsgehalt hervorgerufen.

Bei der Berechnung ist die Dampfdichte vernachlässigt worden, ebenso die Veränderung der Radien der Kapillaren mit der Temperatur; da es in erster Linie auf Vergleiche ankam, ist die so erreichte Genauigkeit groß genug. Der für γ angegebene Wert ist der Mittelwert aus den Messungen mit beiden Kapillaren.

Stoff	Temperatur Grad	Dichte d_4^t	γ Dyn/cm	Eötvös-Konstante
Benzol	23·0	0·8753	28·50[3])	2·26[5])
	56·0	0·8392	23·12	
Naphthalin	80·5	0·9756	32·29[4])	
	111·0	0·9514	29·07	2·32[6])
	153·0	0·9146	24·74	
Pyrazol	80·5	1·019	31·48	1·31
	110·0	0·991	28·60	1·43
	155·0	0·952	24·10	

[1]) In der Dissertation S. 33 steht irrtümlich 0·0238. [2]) S. Sugden, J. chem. Soc. London **119** (1921) 1483. [3]) $\gamma = 28{\cdot}49$ nach Sugden (J. chem. Soc. London **125** (1924) 27). [4]) $\gamma = 32{\cdot}26$ nach Bhatnagar und Singh (J. Chim. physique **25** (1928) 21). [5]) 2·1 zwischen 11° und 46° nach Ramsay und Aston (Z. physik. Chem. **15** (1894) 89). [6]) 2·29 zwischen 127° und 177° nach Dutoit und Friedrich (Arch. Sci. physiques nat. (4) **9** (1900) 105).

Stoff	Temperatur Grad	Dichte d_4^t	γ Dyn/cm	Eötvös-Konstante
Imidazol	110·0	1·0222	36·82	0·96
	150·0	0·9920	33·85	0·87
	205·0	0·950	30·05	
4-Methylimidazol	20·0	1·036	38·70[1])	0·98
	56·0	1·0096	36·21[2])	1·04
	110·0	0·9691	32·36[3])	1·10
	153·0	0·9380	29·28[3])	
1, 2, 4-Triazol	149·0	1·1318	42·12[2])	0·70
	204·0	1·0887	38·64	

6. Löslichkeiten (D.).

Pyrazol in Benzol (2 Meßreihen kombiniert).

Temperatur Grad	Konzentration Mol/1000 g
5·2	0·531
8·4	0·941
13·8	1·332
18·1	1·69
18·6	1·815
22·0	2·30
24·8	2·76
26·7	3·23
28·3	4·09
32·8	5·12
36·7	6·98
36·8	7·34
41·0	10·2
43·0	12·5
46·5	16·8

Pyrazol in Cyclohexan.

Temperatur Grad	Konzentration Mol/1000 g
31·8	0·537
45·0	0·945
51·0	2·45
53·0	3·37
56·2	5·86

Pyrazol in Wasser.

Temperatur Grad	Konzentration Mol/1000 g
9·6	2·79
14·7	4·20
15·0	4·30
19·2	7·24
21·3	10·1
22·8	13·5
24·8	19·4

Imidazol in Benzol (3 Meßreihen kombiniert).

Temperatur Grad	Konzentration Mol/1000 g	Temperatur Grad	Konzentration Mol/1000 g
36·7	0·198	49·0	3·00
41·0	0·258	51·2	4·63
42·2	0·486	51·8	5·38
42·8	0·688	52·9	6·77
44·8	1·195	56·2	9·26
45·7	1·524		9·20
47·8	2·38		

[1]) An unterkühlter Schmelze gemessen; Mittel aus vier gut stimmenden Einzelwerten. [2]) Mittelwert aus zwei weniger gut als sonst übereinstimmenden Einzelwerten. [3]) Substanz wird erst gelblich, dann braun. Eine nennenswerte Änderung in der Steighöhe tritt damit nicht ein.

Imidazol in Dioxan (2 Meßreihen kombiniert).

Temperatur Grad	Konzentration Mol/1000 g	Temperatur Grad	Konzentration Mol/1000 g
14·7	3·62	38·0	9·46
17·9	4·29	39·4	10·5
21·9	4·96	46·8	14·2
23·0	5·17	55·8	19·3
32·7	7·48		

4-Methylimidazol in Benzol (S.).

3·7358 g Benzol = 4·245 cm³.

Temperatur Grad	g	Konzentration g/1000 g	Mol/1000 g
3·2	2·240	375	4·57
16·8	3·7081	498	6·07
21·1	4·8077	563	6·87
25·4	6·1991	624	7·44
29·3	7·7671	676	8·24
31·4	8·7166	700	8·54

Bis zu einer Konzentration von etwa 350 g/1000 g ist das Methylimidazol vollkommen mischbar mit dem Benzol.

7. Dipolmomente (D.).

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten wurde im Diëlkometer der Firma Haardt & Co. durchgeführt, das sich gut bewährte. Die von der Firma gelieferten Zellen besitzen einen Nachteil, wenn man oberhalb Zimmertemperatur mit einer bei 20° übersättigten Lösung arbeitet. Dann scheidet sich nämlich in dem nicht geheizten Ablaufrohr der Zelle der gelöste Stoff aus, wodurch Fehler entstehen. Der Fehler läßt sich leicht beheben, wenn man den verjüngten Teil der Zelle mit feinen Glasperlen füllt.

Die konstante Temperatur wurde mit Hilfe eines Ultrathermostaten von Höppler aufrecht erhalten.

Pyrazol geschmolzen.

Temperatur Grad	$\mu \cdot 10^{18}$
70·0	1·447
75·0	1·458
80·0	1·466
85·0	1·473
90·0	1·485
95·0	1·491
99·0	1·493

Pyrazol in Benzol (D.).

Temperatur Grad	$f_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$	$\mu \cdot 10^{18}$
20·0	0·09197	1·46
50·0	0·09197	1·64
70·0	0·09197	1·79
50·0	0·1981	1·60
70·0	0·1981	1·73
50·0	0·3492	1·69
70·0	0·3492	1·77

Pyrazol in Dioxan.

20·0	0·1096	2·19

Pyrazol in Benzol bei 20°[1]).

Pyrazol	Benzol	f_2	d	ε	P_2	$\mu \cdot 10^{18}$
0·27258	15·0170	0·0204	0·8816	2·375	64·22	1·46
0·42594	13·0629	0·0361	0·8839	2·43	65·10	1·48

Pyrazol in Cyclohexan (70°)[1]).

0·99883	10·0179	0·1099	0·7472	2·14	50·05	1·32

Imidazol in Benzol.

Temperatur Grad	f_2	$\mu \cdot 10^{18}$
50·0[2])	0·02342	6·28
60·0	0·02342	6·20
70·0	0·02342	6·16
50·0	0·0350	6·15
60·0	0·0350	6·14
70·0	0·0350	6·15
In Naphthalin.		
97·0	0·0247	5·7

Imidazol in Dioxan.

Temperatur Grad	f_2	$\mu \cdot 10^{18}$
20·0	0·0116	4·51
20·0	0·0181	4·75
20·0	0·0289	4·95
20·0	0·0372	4·97
20·0	0·0430	4·94
20·0	0·0488	4·92
50·0	0·0372	4·78
50·0	0·0430	4·78
90·0	0·0372	4·54
90·0	0·0430[3])	4·66
96·0	0·0334	4·65

4-Methylimidazol in Benzol.

Temperatur Grad	f_2	μ
20·0	0·0204	6·7 D
50·0	0·0204	6·5 D
70·0	0·0204	6·2 D
20·0	0·03114	6·3 D
50·0	0·03114	6·4 D
70·0	0·03114	6·2 D
20·0	0·0348	6·2 D
50·0	0·0348	6·0 D[4])

4-Methylimidazol in Dioxan.

Temperatur Grad	f_2	μ
20·0	0·0304	5·1 D
4-Methylimidazol in Tetrachlorkohlenstoff.		
18·0	0·01697	5·7 D
18·0	0·02100	5·9 D

1, 2, 4-Triazol in Dioxan.

Temperatur Grad	f_2	μ
20·0	0·0147	3·16 D
20·0	0·0241	3·28 D
20·0	0·0493[5])	3·24 D
50·0	0·0859	3·16 D
96·0	0·0495[6])	3·47 D

Pyrrol in Benzol.

Temperatur Grad	f_2	μ
20·0	0·028	2·2 D
20·0	0·0435	2·0 D
22·2	0·0775	1·8 D
23·0	0·139	1·7 D

[1]) Diese Messungen hat Fräulein Dipl.-Chem. I. Schneider ausgeführt. [2]) In der Dissertation S. 31 steht irrtümlich 60°. [3]) In der Dissertation Datow (S. 32) ist hier zu setzen: d **0·959** statt 0·956, ε **3·42** statt 3·92; f_2 und μ sind richtig angegeben. [4]) Ungenau wegen Leitfähigkeit; bei 70° keine Messung mehr möglich. [5]) In der Dissertation S. 34 steht irrtümlich 0·0439. [6]) In der Dissertation S. 34 steht irrtümlich 0·4952. Ferner muß es für P_2 **203·0** heißen, statt 187·0.

N-Methylimidazol in Benzol.

$t°$	*N*-Methyl-imidazol	Benzol	f_2	d	ε	P_2[1])	$\mu \cdot 10^{18}$
20	0·5043	15·313	0·03037	0·8832	2·965	323	3·75
20	0·5786	14·52	0·03653	0·8849	3·08	305	3·65
20	0·9515	15·33	0·05575	0·8881	3·55	286	3·5
		N-Methylimidazol in Dioxan.					
20	0·499	15·63	0·03313	1·034	3·07	332	3·8

8. Spezifische Leitfähigkeiten (D.).

Die nachstehend mitgeteilten Meßergebnisse machen auf Genauigkeit keinen Anspruch; sie haben nur orientierenden Charakter. Leitfähigkeit in reziproken Ohm.

Geschmolzen bei 95·0°.

Pyrazol: $2{\cdot}39$; $2{\cdot}77 \cdot 10^{-5}$. Imidazol: 1·68; 1·60; $1{\cdot}56 \cdot 10^{-3}$.
4-Methylimidazol: 4·6; $5{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$.

In Benzol bei 50·0°.

Imidazol:	$f_2 = 0{\cdot}0234$	$3{\cdot}9 \cdot 10^{-7}$	4-Methylimidazol:	$f_2 = 0{\cdot}0246$	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$
	0·0350	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$		0·0311	$6{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$
				0·0417	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$.

9. Kryoskopische Messungen.

Die kryoskopischen Bestimmungen werden in der üblichen Weise in einer BECKMANN-Apparatur mit elektromagnetischer Rührung ausgeführt. Das in hundertstel Grade geteilte BECKMANN-Thermometer war eingeschliffen. Der Berechnung des Molekulargewichtes wurden folgende kryoskopische Konstanten zugrunde gelegt:

Benzol: 5·1, Cyclohexan: 20·0, Dioxan: 4·66, Naphthalin: 6·9, Wasser: 1·85.

Pyrazol in Benzol (3 Meßreihen I bis III).

	Konzentration Mol/1000 g	Molekular-gewicht		Konzentration Mol/1000 g	Molekular-gewicht
III	0·0056	66·7	III	0·220	134·7
II	0·0101	70·8	I	0·237	139·2
III	0·0174	87·2	I	0·280	143·9
I	0·026	85·9	I	0·315	146·1
II	0·0422	96·3	II	0·364	150·9
I	0·077	108·1	I	0·373	151·1
III	0·0865	108·8	I	0·425	155·6
II	0·1081	121·2	II	0·5825	166·2
I	0·134	124·2			
II	0·145	130·4		BUCHNER[4]):	
III	0·156	123·8		0·02175	79
III	0·167	125·3		0·0516	95
I	0·195	132·9		0·0727	102

[1]) $P_0 = 23{\cdot}08$ (K. v. AUWERS und W. ERNST, Z. physik. Chem. **122** (1926) 238).
[2]) BUCHNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **22** (1889) 2165.

Pyrazol in Dioxan. (2 Meßreihen).

	Konzentration Mol/1000 g	Molekulargewicht
I	0·08017	69·9
II	0·1513	70·8
I	0·3655	73·6
II	0·4457	76·4
I	0·6636	78·7
II	0·7158	80·6

Pyrazol in Cyclohexan. (2 Meßreihen).

	Konzentration Mol/1000 g	Molekulargewicht
II	0·00727	135·5
I	0·0145	142
II	0·01843	147·5
I	0·0241	160
II	0·0363	165
I	0·0375	164
I	0·0475	169·5
II	0·0539	173

Pyrazol in Wasser. (2 Meßreihen).

	Konzentration Mol/1000 g	Molekulargewicht
I	0·0491	56·2
I	0·0706	59·5
I	0·1120	62·2
I	0·1595	63·5
I	0·213	64·3
II	0·391	68·2
II	0·787	71·6
II	1·14	74·8
II	1·37	77·1
II	1·58	78·6

Imidazol (0·0100 g) in Benzol (16·5344 g) Δ 0·040.

Konzentration Mol/1000 g	Molekulargewicht
0·0089	75·6

Imidazol in Naphthalin (3 Meßreihen).

I	0·137	105
II	0·208	131
I	0·220	135
III	0·252	148
III	0·385	190
I	0·415	192
II	0·442	199
III	0·554	238
II	0·645	253
I	0·657	264[1])
II	0·882	305

Imidazol in Dioxan (2 Meßreihen).

	Konzentration Mol/1000 g	Molekulargewicht
II	0·0855	81
I	0·1037	83
I	0·1975	104
II	0·247	112
I	0·352	136
II	0·445	152
I	0·596	181
II	0·683	193
I	0·904	226
II	1·090	246

[1]) Hierzu wurden 0·2 cm³ Wasser gegeben; sie bewirkten eine Vergrößerung der vorher 1·163° betragenden Erniedrigung um 0·28°.

Imidazol in Wasser
(2 Meßreihen).

	Konzentration Mol/1000 g	Molekulargewicht
I	0·0272	68·1
I	0·0512	67·8
I	0·0741	66·6
I	0·0992	67·4
II	0·110	62·0
I	0·230	69·0
II	0·232	65·1
I	0·431	69·0
II	0·723	70·6
II	1·157	74·6
II	1·542	77·9

4-Methylimidazol in Benzol (S.).

Konzentration Mol/1000 g	Molekulargewicht
0·0446	261
0·0895	408
0·235	846
0·406	1245
0·636	1504
0·828	1633

4-Methylimidazol in Naphthalin
(S.) (2 Meßreihen).

	Konzentration Mol/1000 g	Molekulargewicht
	0·0509	123
	0·1185	137·5
	0·2187	180
	0·3438	230
	0·4332	257
	0·6856	341
	0·8758	386
	1·077	433·5
II	1·177	444
II	1·448	483
	1·507	494
	1·840	534
II	2·078	542
	2·359	574
	2·848	604
	3·098	600
	3·503	590
II	3·799	600
II	5·454	593
II	9·393	559
II	11·165	549

Bestimmung der kryoskopischen Konstanten von 4-Methylimidazol (S.).

Naphthalin in 4-Methylimidazol.

17·090 g 4-Methylimidazol.

Naphthalin g	Δt	E	
0·0834	0·225	5·9	Mittel 6·13
0·4280	1·265	6·5	
1·6585	4·550	6·0	
2·6451	6·85	(5·7)	
3·6955	9·31	(5·5)	

Benzol in 4-Methylimidazol.

5·1416 g 4-Methylimidazol.

0·2960	4·86	6·35	Mittel 6·22
0·5242	7·95	6·08	
0·7308	10·58	(5·82)	
1·0385	13·64	(5·07)	

N-Methylimidazol. 2 Meßreihen (D.).

I. 16·29 g Benzol. II. 16·189 g Benzol.

N-Methylimidazol	Konzentration Mol/100 g	Δ	M
I 0·0917	0·0686	0·360	80
II 0·1885	0·1419	0·704	84
I 0·4018	0·301	1·411	89
II 0·5077	0·382	1·740	92
I 0·7145	0·535	2·320	96
II 0·8264	0·622	2·634	99

1, 2. 4-Triazol in Dioxan (2 Meßreihen) (D.).

Konzentration Mol/1000 g	Molekulargewicht
I 0·0838	74·0
II 0·0989	75·0
II 0·1581	76·1
I 0·2273	77·5
II 0·258	81·2

10. Ebullioskopische Messungen.

Die Messungen wurden in dem großen Siedegerät von Swiętoslawski[1]) ausgeführt, an dem einige kleine Änderungen angebracht wurden. An dem Ebullioskop wurde eine Einwurfvorrichtung für Pastillen angebracht, so daß der Apparat während des Siedens mit Substanz beschickt werden konnte. Vor dem Hahn der Einfüllvorrichtung ist ein kleiner Kühler angebracht, der verhindert, daß aufsteigende Benzoldämpfe den Hahn erreichen. Das Ebullioskop wurde sorgfältig mit Asbestschnur umkleidet; sein Siedegefäß wurde mit einem Asbestmantel umgeben, innerhalb dessen die Konstanz der Temperatur des Heizraumes durch ein Thermometer kontrolliert wurde. Zur Erleichterung des Siedens wurden angeätzte Glasperlen und mit Benzol ausgekochte, trocken aufbewahrte Tonscherben benutzt. Gearbeitet wurde mit ungefähr 200 g Lösungsmittel.

Einige orientierende Messungen wurden auch in dem von Rieche[2]) beschriebenen Mikrosiedegerät ausgeführt. Dieses liefert aber bei der Prüfung durch Probesubstanzen etwas zu niedrige Werte für die Molekulargewichte; für exakte Bestimmungen ist also das Gerät von Swiętoslawski vorzuziehen.

Bei der Berechnung des Molekulargewichtes wurden folgende ebullioskopische Konstanten zugrunde gelegt:

Benzol: 2·638. Dioxan 3·13.

---

[1]) Swiętoslawski, Z. physik. Chem. **130** (1927) 287. Ebulliometry, Krakau 1936. S. 6 (Differentialsieder). [2]) Rieche, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2181.

Imidazol in Benzol (D.) (2 Meßreihen).

	Konzentration Mol/1000 g	Molekulargewicht
I	0·0516	93·7
II	0·0926	114
I	0·1485	137
II	0·177	158
I	0·251	189
II	0·263	199
II	0·346	238
I	0·356	234
II	0·534	307
I	0·575	325

Imidazol in Dioxan (D.) (2 Meßreihen).

	Konzentration Mol/1000 g	Molekulargewicht
I	0·0473	76·0
II	0·0682	85·4
I	0·162	82·8
II	0·172	83·4
I	0·288	92·0
II	0·312	92·4
II	0·465	99·7
I	0·471	105·0

Zusatz von 0·01 g Wasser macht fast nichts aus. Im Kühler beobachtet man einen schwachen Wasserring. 0·03 g Wasser lassen den Siedepunkt um etwa 0·01° sinken. 0·2 g Wasser lassen die Flüssigkeit stoßen.

4-Methylimidazol in Benzol (S.).

Konzentration Mol/1000 g	Molekulargewicht
0·0634	120
0·1480	134
1·1881	170
0·2544	171
0·2972	183
0·3637	188

1, 2, 4-Triazol in Dioxan (D.) (nach Rieche).

Konzentration Mol/1000 g	Molekulargewicht
0·136	75
0·293	80
0·507	83
0·765	88

11. Viscositäten (S.).

Die Bestimmungen wurden in einem Viscosimeter nach Ubbelohde durchgeführt. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus acht bis zehn Einzelmessungen. Der Überdruck ließ sich mit 0·1 cm Genauigkeit ablesen. Temperaturkonstanz wurde durch den Ultrathermostaten von Höppler auf 0·003° genau innegehalten. Sämtliche Stoffe waren in Benzol gelöst.

Viscositäten der Lösungen in Benzol.

$t°$	Konzentration in g/1000 g	Konzentration in g/l	Konzentration in Mol/l	Durchlaufzeit in Sek.	Viscosität $\eta_c \cdot 10^5$ abs.	Viscosität η_{sp} spez.	$\frac{\eta_{sp}}{\text{Mol/l}} = K$
			Naphthalin.				
20[1])	10·307	9·06	0·071	—	653	—	—
	20·204	17·76	0·139	—	660	—	—
	41·990	36·91	0·288	—	674	—	—
40[1])	10·307	9·06	0·071	—	501	—	—
	20·204	17·76	0·139	—	505	—	—
	41·990	36·91	0·288	—	514	—	—

[1]) Herz, Z. anorg. allg. Chem. **169** (1928) 161. Die Werte wurden auf die angegebenen Konzentrationen umgerechnet. Benzol 30° = 0·00564, 50° = 0·00439.

Viscositäten der Lösungen in Benzol.

$t°$	Konzentration in g/1000 g	Konzentration in g/l	Konzentration in Mol/l	Durchlaufzeit in Sek.	Viscosität $\eta_c \cdot 10^5$ abs.	Viscosität η_{sp} spez.	$\frac{\eta_{sp}}{\text{Mol/l}} = K$
			Naphthalin (Fortsetzung).				
50	15·734	13·81	0·108	74·5	445	0·01367	0·1265
	40·898	35·95	0·281	76·0	454	0·03417	0·1216
	44·118	38·78	0·303	76·5	456	0·03917	0·1292
			4-Methylimidazol				
30	3·754	3·30	0·040	94·7	568	0·0071	(0·178)
	7·497	6·59	0·080	97·4	584	0·0354	0·443
	22·571	19·84	0·242	105·3	631	0·1187	0·494
	23·276	20·46	0·249	106·0	636	0·1277	0·513
	44·312	38·95	0·475	121·7	729	0·2925	0·616
	46·018	40·45	0·493	124·7	748	0·3262	0·661
	46·041	40·47	0·493	125·0	749	0·3280	0·665
	56·621	49·77	0·607	132·7	796	0·4113	0·678
	100·261	88·13	1·075	167·4	1004	0·7801	0·726
	127·076	111·70	1·362	187·4	1123	0·9911	0·727
	192·946	169·60	2·068	249·6	1496	1·6524	0·799
	265·688	233·54	2·848	311·8	1869	2·3138	0·812
	348·691	306·50	3·738	391·0	2344	3·1560	0·844
50	22·571	19·84	0·242	80·2	479	0·0910	0·376
	23·276	20·46	0·249	80·4	480	0·0930	0·373
	44·312	38·95	0·475	89·2	533	0·2140	0·450
	46·018	40·45	0·493	90·9	543	0·2370	0·481
	56·621	49·77	0·607	96·1	574	0·3079	0·506
			Imidazol.				
30	2·810	2·47	0·036	95·0	570	0·0106	0·295
	5·643	4·96	0·073	96·4	578	0·0248	0·340
	11·286	9·92	0·146	99·3	595	0·0549	0·376
50	11·286	9·92	0·146	76·6	457	0·041	0·281
	32·184	28·29	0·416	84·6	505	0·150	0·361
	35·848	31·51	0·463	85·9	513	0·1686	0·364
			Pyrazol.				
30	20·011	17·59	0·0258	96·3	577	0·023	0·089
	41·251	36·26	0·533	99·5	597	0·059	0·111
	45·915	40·36	0·593	99·1	594	0·053	0·089
	97·440	85·65	1·259	104·6	627	0·112	0·089
50	20·011	17·59	0·258	75·2	449	0·022	0·085
	41·251	36·26	0·533	77·0	460	0·048	0·090
	45·915	40·36	0·593	77·4	462	0·052	0·088
			Pyrrol.				
30	49·397	43·42	0·648	96·1	576	0·021	0·032
	62·389	54·84	0·818	96·5	579	0·027	0·033
	106·029	93·20	1·390	98·4	590	0·046	0·033
50	49·397	43·42	0·648	74·6	445	0·014	0·022
	62·389	54·84	0·818	75·7	452	0·030	0·037
	106·029	93·20	1·390	76·9	459	0·046	0·033

12. Calorimetrische Messungen (S.).

Beschreibung des Calorimeters.

Calorimetergefäß. Als Calorimetergefäß wurde ein 300 cm^3 fassender Silberbecher benutzt, der innen wie außen hochglanzpoliert war. Der Becher hat einen 5 mm breiten Rand; ein Metallring drückt den Rand, der in zwei Korkscheiben eingebettet ist, gegen den aus Reinnickel bestehenden Calorimeterdeckel, an den der Metallring durch sechs Schrauben aus Kunstmasse festgehalten wird. Bei Schrauben aus Metall ergibt sich wegen der Wärmeleitung keine gute Calorimeterkonstante. Der Nickeldeckel enthält fünf Bohrungen: Für das BECKMANN-Thermometer, für den mit sieben Flügeln versehenen Rührer aus Glas, für den Heizkörper und für zwei Reagenzgläser, in die die Substanz eingefüllt wird. Der Deckel liegt eben auf dem Nickelbehälter des Wassermantels. Zwischen Calorimetergefäß und Wassermantel befindet sich ein hochglanzpoliertes Konvektionsschild; der Zwischenraum wird durch langsam einströmende Luft von der Temperatur des Wassermantels in Bewegung gehalten.

Ein Nickelbecher als Calorimetergefäß bewährte sich weniger als der Silberbecher; die Abkühlungskonstante schwankte infolge seiner geringeren Wärmeleitfähigkeit zu stark. Der Silberbecher mußte für die Messungen mit Pyrazol und vor allem mit 4-Methylimidazol aus Feinsilber gewählt werden, weil aus einem 800er-Silberbecher durch die Benzollösungen dieser Stoffe Kupfer herausgelöst wird. Die Messungen an Kaliumnitrat und Naphthalin wurden mit einem 800er-Silberbecher durchgeführt.

Das Calorimetergefäß war so gut abgedichtet, daß innerhalb 8 Stunden praktisch kein Verlust durch Verdunsten des Benzols eintrat. Erst nach 24 Stunden hatte sich der „Benzolwert" etwas geändert. Benzolwert: Sofort 109·37, nach 4 Stunden 109·31, nach 8 Stunden 109·45, nach 24 Stunden 111·68 cal.

Das BECKMANN-Thermometer war in 0·01 Grade eingeteilt und geeicht.

Rührer. Zum Antrieb des Glasflügelrührers wurde ein Grammophonmotor verwendet, der durch seinen Zentrifugalregulator vollkommen gleichmäßige Umdrehungen hatte. Ein gewöhnlicher Rührmotor lief nicht gleichmäßig genug; bei seiner Anwendung war am Anfang und am Ende des Versuches der Wasserwert etwas verschieden, was auf eine Verschiedenheit der Rührwärme in der Vor- und Nachperiode, bedingt durch ungleichmäßige Rührgeschwindigkeit, zurückzuführen ist.

Einfüllvorrichtung. Die Substanz wurde fein gepulvert (Pastillen von Pyrazol und Methylimidazol lösen sich zu langsam in Benzol) und in ein dünnwandig geblasenes Reagenzrohr gefüllt, das im geeigneten Augenblick mit einem Glasstab durchgestoßen wurde. Besondere Versuche zeigten, daß dabei kein Verlust am Benzol infolge Verdunstung durch das zerstoßene Reagenzglas zu befürchten ist.

Bei Stoffen, die sich in Pastillenform rasch lösen, wie das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Naphthalin, hat sich eine andere vollkommen dichte Einfüllvorrichtung bewährt, bei der man nacheinander beliebig viel Substanz einfüllen kann. Sie wird daher bei Bestimmungen in sehr flüchtigen Lösungsmitteln Verwendung finden können und vor allem auch in Betracht kommen, wenn man Verdünnungswärmen für verschiedene Konzentrationen bestimmen will (Abb. 6).

An Stelle des Reagenzrohres befindet sich ein senkrechtes, weites Glasrohr mit einem weiten Hahn in der Mitte, das ein wenig in das Lösungsmittel eintaucht. Oben ist es nach außen schwach umgebogen und durch einen Schliff mit einem abnehmbaren, schräg nach unten gerichteten Röhrchen, dem Vorratsröhrchen, verbunden. In diesem befinden sich eine Anzahl Pillen der zu lösenden Substanz, festgehalten durch ein zugeschmolzenes Glasrohr, das durch ein Stückchen Gummischlauch an dem Vorratsrohr angebracht ist. Durch Verschiebung des Glasrohres können die Pillen vorgestoßen werden, bis sie in der gewünschten Anzahl in das senkrechte Rohr fallen. Durch Öffnen des Hahnes werden die Pillen in das Calorimetergefäß fallen gelassen, durch das Eintauchen des Rohres in das Lösungsmittel wird ein Spritzen von diesem verhindert. Das Vorratsrohr wird vor und nach dem Versuch gewogen.

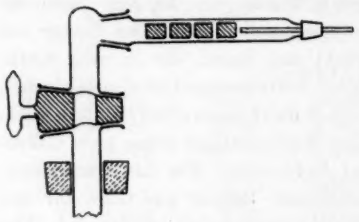


Abb. 6.

Heizwiderstand. In ein Röhrchen von 7 cm Länge, das unten mit einer U-förmig gebogenen Kapillare versehen war, wurde eine Widerstandsspirale aus Nickelin eingebaut. Bei den Versuchen mit Wasser wurde „Paraffinum liquidum nach Roth" von der Firma Merck eingefüllt, bei den Versuchen in Benzol Benzol als Wärmeleiter benutzt, denn eine Lackisolierung kam hier naturgemäß nicht in Frage. An den Enden der Spirale waren dicke Kupferdrähte angelötet, die an die Haltevorrichtung angeschraubt wurden.

Elektrische Heizvorrichtung. Der Widerstand, den man zur Berechnung der Heizwärme bei der Eichung des Calorimeters braucht, wurde mit einem Kurbelrheostaten in der Wheatstoneschen Schaltung gemessen. Der Rheostat war mit einem geeichten Instrument geprüft worden. Das bei der Ablesung verwendete Galvanometer hatte eine Empfindlichkeit von $22 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro 1 m Skalenabstand und gestattete, den Heizwiderstand bis auf 0·001 Ω genau unmittelbar, auf 0·0001 Ω durch Interpolation zu messen. Für die Zuleitung bis zur Flüssigkeitsoberfläche wurde dieselbe Korrektion berücksichtigt, die W. A. Roth und Eymann[1]) dafür angeben.

Den Heizstrom lieferte eine Batterie von 4 Volt. Vor dem Versuch wurde sie mit einem dem Heizwiderstand entsprechenden Ersatzwiderstand belastet. Durch eine Quecksilberkontaktwippe konnte gleichzeitig auf den Heizwiderstand umgeschaltet und die jedesmal voll aufgezogene Stoppuhr durch einen Magneten in Gang gesetzt werden. Dadurch ist jeder persönliche Fehler bei der Zeitmessung ausgeschaltet. Die Stoppuhr war mit einer Normalpendeluhr verglichen worden, bei 5 Minuten Gangdauer arbeitete sie ganz genau, bei 20 Minuten Gangdauer ergab sich eine kleine Abweichung von $^2/_5$ Sekunde.

Die Spannung wurde bei den Vorversuchen in der üblichen Weise nach der Kompensationsmethode gemessen, wobei die Kompensation durch einen als fehlerfrei befundenen Präzisionswiderstandskasten der Firma Ruhstrat (0·01 bis 14000 Ω) vorgenommen wurde. Es stellte sich aber heraus, daß mit der Heizdauer die Wasserwerte schwankten. Die Ursache ist der Temperaturkoeffizient

[1]) W. A. Roth und C. Eymann, Z. physik. Chem. (A) **143** (1929) 321.

des Widerstandes von Nickelin + 0·0012 Ω pro Grad. Es mußte also sowohl die Änderung des Widerstandes wie der Spannung kontrolliert werden können. Dazu wurde folgende Kompensationsanordnung gebaut (Abb. 7):

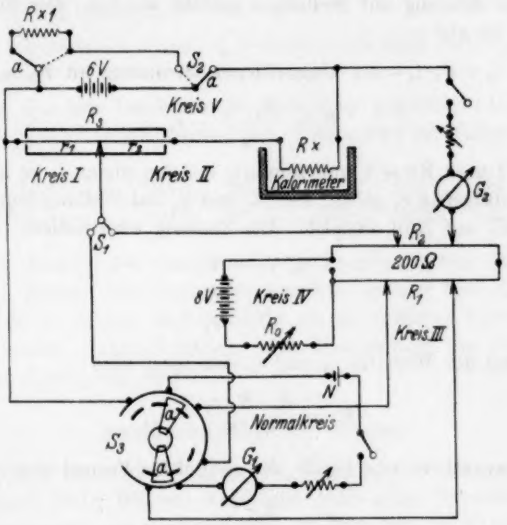


Abb. 7.

R war ein Widerstand nach WILSMORE von 200 Ohm.
R_0 bestand aus einem Gefälledraht von Ruhstrat.
R_1 und R_2 wurden an R abgegriffen.
R_3 war ein guter Schleifdraht von 3·130 Ohm; der Mittelabgriff hatte als Kontakt eine Platinschneide.
R_x ist der Heizwiderstand für das Calorimeter.
R_{x_1} der Vergleichswiderstand für die Belastung des Akkus.
G_1 und G_2 sind MIRRAVI-Nullinstrumente von einer Empfindlichkeit von $22 \cdot 10^{-9}$ pro 1 m Skalenabstand.
N ist das Normalelement der PTR. bei 20° 1·01835 internat. Volt.
S_1 und S_2 sind dreipolige Quecksilberumschalter.
S_3 ein guter Radioumschalter mit zweimal 3 Polen.

Handhabung der Schaltvorrichtung. Mit Kreis III wird Kreis IV kompensiert. S_3 steht dabei auf Stellung a. Für R_1 und R_2 wird möglichst eine ganze Zahl gewählt, um die Rechnung zu vereinfachen. Der Ausgleich wird mit dem Gefälledraht R_0 vorgenommen, bis G_1 sich auf Null einstellt. Die Einstellung ist sehr scharf und bei vorheriger Belastung von der Stromquelle (8 Volt) des Kreises IV nicht veränderlich. Der Strom, der in Kreis IV fließt, ist also:

$$i_4 \cdot R_1 = N,$$
$$i_4 = \frac{N}{R_1}.$$

N = Spannung des Normalelementes.

Nun wird Kreis II mit Kreis IV, also der konstanten Spannung, die an den Enden von R_2 liegt, kompensiert; hierbei wird auf dem Schleifdraht $R_s\, r_2$ verändert, bis G_2 auf Null einspielt. Die Stellung des Mittelabgriffes von R_s wird notiert. S_1 muß bei der Messung auf Stellung a gestellt werden. Der Strom, der durch Kreis V fließt, ist also:

$$(R_x + r_2) \cdot i_5 = R_2 \cdot i_4 = \text{der abgegriffenen Spannung an } R_2 \text{ in Kreis IV;}$$

$$R_x = \frac{R_2 \cdot i_4}{i_5} - r_2. \tag{1}$$

Mit Kreis I wird Kreis V kompensiert, um den Strom i_5 zu ermitteln. Dabei wird der Normalkreis an r_1 gelegt, also S_3 und S_1 auf Stellung b gebracht. r_1 wird verändert, bis G_1 auf Null einspielt. Die Stellung wird notiert. Es ist also:

$$i_5 \cdot r_1 = N,$$

$$i_5 = \frac{N}{r_1}.$$

R_x ist also, wenn der Wert für i_4 und i_5 eingesetzt wird:

$$R_x = \frac{R_2 \cdot N \cdot r_1}{R_1 \cdot N} - r_2,$$

wobei N sich heraushebt und für R_x die endgültige Formel sich ergibt:

$$R_x = \frac{R_2 \cdot r_1}{R_1} - r_2. \tag{2}$$

Vor dem Versuch muß die Stromquelle 6 Volt im Kreise V und 8 Volt im Kreise IV belastet werden, um Spannungskonstanz zu erzielen. Zur Belastung wurden Widerstände gewickelt, die dieselbe Ohmzahl hatten, wie Widerstände und Drahtleistungen in den betreffenden Kreisen. In Kreis V wurde die Belastung hergestellt, indem S_2 und S_4 auf Stellung b gebracht wurde. S_2 ist eine dreipolige Quecksilberkontaktwippe, die auf geeignete Weise über Elektromagneten mit der Stoppuhr zusammen bedienbar war. Beim Stoppen für den Versuch stellte sich automatisch Stellung a ein, und der Strom aus dem Heizkreis-Akku lief durch R_s und den Schleifdraht. Dauerstellung war die Stellung a, so daß bei der Vorheizung nur der Hebel S_4 zu bedienen war. Der 8-Volt-Akku wurde mit der Hand durch den entsprechenden Widerstand kurz geschlossen.

Erfahrungen mit der neuen Heizschaltung. Der Kreis IV wurde vor dem eigentlichen Versuch mit dem Normalkreis kompensiert. Nach Beendigung des Versuches wurde er kontrolliert. i_4 war vor und nach dem Versuch vollkommen konstant. Die leichte Handhabung der Schaltung gestattet alle 30 Sekunden eine Ablesung von r_1 und r_2.

Von der Ausgangsstellung: S_3 auf a,
S_1 auf b,

ist zur Messung von r_2: → S_1 auf a zu schalten.
S_3 bleibt auf a.

Zur Messung von r_1 ist: → S_1 auf b,
S_3 auf b zu schalten.

Die abgelesenen Werte werden gemittelt und in Rechnung gesetzt. r_1, welches zur Ausrechnung von i_5 dient, ist meist sehr konstant geblieben, wenn die Stromquelle nicht zu alt oder zu frisch geladen war. r_2 ändert sich maximal in 7 Minuten Heizdauer um $+0{\cdot}013$ Ohm.

Die beiden Widerstände r_1 und r_2 wurden sofort nach dem Versuch mit dem Kurbelrheostaten auf $^1/_{1000}$ Ohm durchgemessen.

Der Vorteil der hier beschriebenen Schaltung gegenüber der gewöhnlichen ergibt sich aus folgender Gegenüberstellung (Wasserwert bei Füllung mit 270·00 g Wasser):

Neue Schaltung:	285·4,	285·55,	285·7,	285·5,	285·0.
Alte Schaltung:	291·8,	291·6,	290·0,	292·5,	291·6.

Bei der alten Schaltung schwanken also die Einzelwerte viel stärker, außerdem liegen alle Werte höher. Der Grund für letzteren Befund läßt sich nicht sicher angeben; vielleicht ist schuld, daß zunächst ein ungeprüftes Normalelement verwendet werden mußte, während später, nach Konstruktion der neuen Schaltung, ein geprüftes zur Verfügung stand.

Ausführung der Messungen.

Nach Einfüllen der auf 0·01 g genau abgewogenen Menge Lösungsmittel (etwa 230 g Benzol, 280 g Wasser) wurde mit Hilfe eines Ultrathermostaten von Höppler die Temperatur des Wassermantels, in dem sich ein Beckmann-Thermometer befand, auf etwa $^1/_2$ Grad höher gebracht als die Temperatur im Calorimeterbecher, damit der Gang in der Vorperiode stets positiv war; auch für den Verlauf der Nachperiode ist diese konstante Temperaturdifferenz von Vorteil (siehe unten).

Die Lösungswärmen wurden durch eine Kombination von elektrischer Eichung und gleichzeitigem Auflösen der Substanz bestimmt, um die infolge der Strahlung erforderlichen Korrekturen einzuschränken. Nach Aufnahme der Vorperiode wurde — Beginn der Hauptperiode — erst 2 bis 3 Minuten durch den Heizwiderstand geheizt; dann wurde das Reagenzglas durchstoßen, die Temperatur sank infolge der negativen Lösungswärme ab; die Heizung war so bemessen, daß die Ausgangstemperatur nicht unterschritten wurde. Nach beendeter Auflösung stieg die Temperatur wieder langsam an; wenn die Zunahme pro Ableseintervall (als solches wurde 30 Sekunden gewählt) während einiger Intervalle annähernd wieder dieselbe geworden war, wie während des Vorheizens, wurde die Heizung abgeschaltet und die Nachperiode aufgenommen. Nach 1 Stunde wurde der Wasser- bzw. Benzolwert der Lösung bestimmt; die hierbei gefundene Zunahme pro Ableseintervall muß dieselbe sein wie am Schluß der Hauptperiode.

Bei Benzol als Lösungsmittel ergeben sich wegen dessen geringerer spezifischer Wärme stärkere Änderungen der Temperatur während eines Ableseintervalls $\Delta\delta/\Delta t$, als bei Wasser. Das ist für die Bestimmung der Lösungswärmen in Benzol, bei denen eine Temperaturänderung von höchstens $^1/_2$ Grad auftritt, von Vorteil. Allerdings haben infolgedessen auch Vor- und Nachperiode ein ziemlich großes $\Delta\delta/\Delta t$; insbesondere wird dadurch das Erkennen des Beginns der Nachperiode erschwert. Durch Versuche wurde ermittelt, daß der Gang der Nachperiode günstig liegt, wenn die Temperatur im Wassermantel $^1/_2$ Grad höher ist als im Calorimeter.

Bei den Versuchen mit Benzol wurden wegen des großen $\Delta\delta/\Delta t$ jedesmal 13 Werte für Vor- und Nachperiode abgelesen. Eine Kontrolle für das richtige Arbeiten liefert die Bestimmung der spezifischen Abkühlungskonstante pro Ablesungsintervall, das ist die Änderung des Ganges pro 1° Temperaturdifferenz der Umgebungstemperatur. Bei einem Ablesungsintervall von 30 Sekunden ergab sie sich bei den Versuchen mit Benzol zu rund 0·010, mit Wasser zu 0·003; die Korrekturen für den Wärmeaustausch sind daher bei Benzol erheblich größer.

Messungsergebnisse.

Um festzustellen, ob das Arbeiten mit dem Calorimeter richtige Absolutwerte lieferte, wurde die Lösungswärme vom Kaliumnitrat bei einer zwischen 18° und 19° liegenden Temperatur bei den gleichen Konzentrationen gemessen, bei denen W. A. Roth und Müller[1]) gemessen haben. Es wurde gefunden:

Konzentration 1 Mol KNO_3 auf	504 Mole H_2O	−8606 cal	bei 18·6°
	419	−8555	19·1°
	419	−8552	18·2°.

Auf 21° mit dem (freilich nicht ganz genau bekannten) Temperaturkoeffizienten von 34 cal pro Grad umgerechnet und mit den von anderen Forschern gefundenen verglichen:

	Eigene Messung	Roth-Müller	Lange-Monheim[2])
Konz. 504 H_2O	−8525	−8505	−8472 (538 H_2O)
419	−8487	−8480	−8447
419	−8458		

Bei der Konzentration 419 H_2O stimmt der eine Wert praktisch mit Roth-Müller, der andere beinahe mit Lange-Monheim überein.

Lösungswärme des Naphthalins in Benzol.

1 Mol Naphthalin auf	163·7 Mol Benzol	−4370 cal	20·9°
	153·3	−4353	20·7°
	148·0	−4376	20·0°
	80·7	−4323	20·9°
	80·7	−4348	20·7°.

Lösungswärme des 4-Methylimidazols in Benzol.

2·5502 g Methylimidazol in 235·00 g Benzol gelöst = 1 Mol auf 97·0 Mol.

I. −3210 (21·0°). II. −3190 (20·8°). III. −3105 (21·4°).

In III. wurden noch 1·0016 g Methylimidazol aufgelöst, so daß die Konzentration 1 Mol auf 69·6 Mol Benzol betrug.

Lösungswärme (21·0°) −2558.

---

[1]) W. A. Roth und Müller, Z. physik. Chem. (A) **130** (1927) 539. [2]) Lange und Monheim, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 351. Vgl. auch Holluta und Werner, Z. physik. Chem. (A) **129** (1927) 273. Cohen und Kooy, Z. physik. Chem. (A) **139** (1928) 308.

IV. 1 Mol auf 96·8 Mol -3248 (20·5°); darin noch 1·000 g gelöst, -2590 (21·0°).

V. 1 Mol auf 57·2 Mol -2158. VI. Desgleichen -2170.

Lösungswärme des Pyrazols in Benzol.

1 Mol auf	80·1	-4310	20·7°	
	80·13	-4324	20·5°	
	80·12	-4438	20·9°	Mittel aus 5 Werten:
	80·12	-4249	20·4°	4330 cal
	(80·0	-3984	21·0°)	
	80·0	-4331	20·9°	
	40·0	-4672	21·4°	Mittel: 4500 cal.
	40·1	-4450	20·9°	

Maximaler hydrostatischer Druck im Osmometer bei der Verwendung trockener Kollodiummembran.

Von

W. W. Lepeschkin.

(Aus dem Physiologischen Institut der Universität Wien.)

(Eingegangen am 19. 2. 40.)

Der maximale hydrostatische Druck in einem Osmometer mit trockener Kollodiummembran wurde nach der Methode von BERKELEY und HARTLEY gemessen. Dieser Druck ist für Rohrzuckerlösungen bei einer sehr kleinen Konzentration größer als der theoretische der Zuckerkonzentration und Temperatur entsprechende osmotische Druck, während bei größeren Konzentrationen er kleiner als dieser ist. Je größer die Zuckerkonzentration, desto größer das Verhältnis des osmotisches Druckes zum maximalen hydrostatischen Druck.

Die beobachteten Anomalien des maximalen hydrostatischen Druckes im Osmometer wurden durch eine kleine Permeabilität der trockenen Kollodiummembran für Zucker und die Verminderung der Wasserpermeabiltiät der Kollodiummembran in Zuckerlösungen erklärt, wobei eine auf Grund der Untersuchungen von TAMMANN und V. ANTROPOFF für den maximalen hydrostatischen Druck im Osmometer erhaltene Formel verwendet wurde.

Einleitung.

Bekanntlich wies TAMMANN[1]) als erster auf die Tatsache hin, daß der hydrostatische Druck im Osmometer bei der Verwendung der für die gelöste Substanz permeablen Membranen die Höhe des theoretischen osmotischen Druckes nie erreichen kann. In meiner früheren Arbeit[2]) wurde gezeigt, daß diese Höhe auch dann nicht erreicht wird, wenn die aus dem Osmometer exosmierende Substanz von der unteren Membranseite durch einen sehr starken Wasserstrahl fortwährend entfernt wird. Ein zu kleiner hydrostatischer Druck im Osmometer wird also nicht etwa durch die Ansammlung der exosmierenden Substanz im Wasser unter dem Osmometer und die Bildung eines von außen wirkenden osmotischen Druckes bedingt. Wie in der erwähnten Arbeit gezeigt wurde, wird der Druck im Osmometer durch die Diffusion der gelösten Substanz in die Membrandicke selbst erniedrigt.

---

[1]) G. TAMMANN, Z. physik. Chem. **9** (1892) 97. [2]) W. W. LEPESCHKIN, J. physic. Chem. **36** (1932) 2625.

Auf Grund seiner mit Niederschlagmembranen gemachten Versuche gab TAMMANN für verschiedene Salzlösungen die folgende Formel, die die Abhängigkeit des maximalen hydrostatischen Druckes im Osmometer P_b vom theoretischen osmotischen Druck der Lösung P und der Diffusionskonstante der Substanz durch die Membran r/n_v, d. h. der Permeabilität derselben für die gelöste Substanz ausdrückt: $P_b = P(1-2r/n_v)$. Diese Formel ist jedoch nur für Niederschlagmembranen gültig. Wie in meiner zitierten Arbeit gezeigt wurde, läßt sich diese Abhängigkeit vom theoretischen osmotischen Druck und der Permeabilität in allen Fällen nur für die sogenannte Saugkraft der Lösung theoretisch ableiten, d. h. für die treibende Kraft der Osmose, mit welcher die Lösung im Osmometer Wasser durch die Membran einsaugt. Ist P der theoretische osmotische Druck der Lösung, P_m die Saugkraft und μ eine der Permeabilität der Membran für die gelöste Substanz proportionale Größe ($\mu < 1$), so ist

$$P_m = P(1-\mu). \qquad \text{(I)}$$

Was nun den maximalen hydrostatischen Druck im Osmometer bei einer beliebigen Membran anbelangt, so zeigte v. ANTROPOFF[1]), daß er nicht nur von der Permeabilität der Membran für die gelöste Substanz, sondern auch von derjenigen für Wasser abhängig ist. Ist die treibende Kraft der Osmose P_m und der maximale hydrostatische Druck im Osmometer P_h, so ist nach dem genannten Forscher $P_h = P_m\ (1-\mu/\sigma)$[2]). Hier sind μ und σ der Permeabilität der Membran für die gelöste Substanz und für Wasser proportionale Größen[3]). Indem wir in dieser Formel P_m mit seinem Wert aus der Gleichung (I) ersetzen, haben wir:

$$P_h = P(1-\mu/\sigma)(1-\mu). \qquad \text{(II)}$$

Diese Formel wurde in meiner oben zitierten Arbeit für *NaCl*-Lösungen und Membranen aus Pergamentpapier geprüft und an-

[1]) A. v. ANTROPOFF, Z. physik. Chem. **76** (1911) 721. [2]) Die Buchstaben sind verändert. [3]) Der Permeabilitätsfaktor μ ist eine der Membranpermeabilität für gelöste Substanz (K) proportionale Größe: $\mu = aK$, wobei die Permeabilität als eine Diffusionskonstante der Substanz bei ihrer Bewegung aus dem Osmometer nach außen definiert und nach der Formel: $VdC/dt = KQC$ berechnet wird, wo C die Konzentration der Lösung im Osmometer, V das Volumen derselben, t die Zeit und Q die Membranfläche ist. Der Permeabilitätsfaktor σ ist eine der Membranpermeabilität für Wasser (S) proportionale Größe: $\sigma = bS$, wobei diese Permeabilität als Verhältnis der Wassermenge g, die durch die Flächeneinheit der Membran in Zeiteinheit durch eine Kraft D bewegt wird, zu dieser Kraft definiert wird: $S = g/DtQ$.

nähernd richtig gefunden. Bei den Niederschlagmembranen, mit welchen TAMMANN gearbeitet hat, ist μ im Vergleich mit σ sehr gering, so daß das Verhältnis μ/σ gleich 0 gesetzt werden kann und die Formel (II) sich in die TAMMANNsche Formel verwandelt. Dieselbe Formel wird uns auch im weiteren bei der Erklärung der zunächst unverständlichen Resultate helfen, die in der vorliegenden Arbeit bei der Bestimmung des maximalen hydrostatischen Druckes im Osmometer mit einer trockenen Kollodiummembran erhalten wurden.

Wie aus den bekannten Versuchen PFEFFERS folgt, in welchen Rohrzuckerlösungen und für Rohrzucker impermeable Niederschlagmembranen verwendet wurden, muß der maximale hydrostatische Druck im Osmometer bei einer vollkommenen Impermeabilität der Membran für die gelöste Substanz (d. h. bei $\mu = 0$) dem theoretischen osmotischen Druck gleich sein. Da allgemein angenommen wird, daß die trockene Kollodiummembran für Rohrzucker impermeabel ist, so war es zu erwarten, daß der für Zuckerlösungen gemessene Druck dem osmotischen Druck derselben gleich sein wird. In Wirklichkeit war aber der gemessene Druck von diesem Druck weit verschieden, wie in den folgenden Abschnitten berichtet wird.

Methodisches.

Die in den vorliegenden Versuchen verwendete trockene Kollodiummembran wurde durch eine vollkommene Verdampfung eines Gemisches von vier Teilen Kollodium (Merck) und einem Teil Äther auf einer Glasplatte erhalten. Die durchschnittliche Dicke dieser Membran war 0·049 mm. Nach einer Sättigung mit Wasser enthielt sie ungefähr 3% Wasser.

Die Membran wurde an die untere Öffnung eines flaschenförmigen Glasosmometers mit schwarzem Siegellack wasserdicht angeklebt, und außerdem mittels eines flachen Messingringes und sechs Schraubenklemmen befestigt. In meiner oben zitierten Arbeit wurde das ganze Verfahren der wasserdichten Befestigung der Membran ausführlich beschrieben und eine Zeichnung des Osmometers gegeben. Der letztere wurde mit Zuckerlösungen verschiedener Konzentrationen gefüllt, mit einem Gummipfropfen, durch den ein Thermometer und eine Glasröhre hineingesetzt waren, verschlossen und in ein zylindrisches metallisches mit destilliertem Wasser gefülltes Gefäß eingetaucht. Dieses Gefäß befand sich im Wasser eines Thermostaten, in dem die Temperatur $25 \pm 0{\cdot}02°$ C unterhalten wurde. Die erwähnte Glasröhre

wurde mittels eines dickwandigen Gummischlauches mit einer offenen horizontalen Kapillarröhre (innerer Durchmesser 1·6 mm) verbunden, die mit einem dreigängigen Glashahn und einem kurzen einen kleinen Gummiballon tragenden Zweigrohr versehen war. Der Gummiballon konnte mittels einer Schraubenklemme gepreßt werden und diente zum Füllen der Kapillarröhre mit der Lösung. Wurde der Glashahn so gedreht, daß die Kapillarröhre nur mit dem Osmometer verbunden wurde, so bewirkte jede Wasserbewegung durch die Membran eine Bewegung des Wassermeniscus in der horizontalen Kapillarröhre. Die Bewegung des Meniscus um eine Teilung der letzteren entsprach der Bewegung von 0·002015 cm^3 Wasser durch die Membran in einer oder anderen Richtung. Die Höhe der horizontalen Kapillarröhre über dem Wasserniveau im oben erwähnten metallischen Gefäße zeigte den hydrostatischen Druck im Osmometer, ausgedrückt in Zentimeter der Wassersäule. Das Volumen des Osmometers war 280 cm^3, so daß jede Veränderung der Temperatur des Wassers in demselben um 0·1° C eine Bewegung des Wassermeniscus in der Kapillarröhre um 3·6 Teilungen bewirkte. Die Temperaturänderungen der Lösung im Osmometer überstiegen nicht 0·1° C und wurden bei der Feststellung des Volumens des durch die Membran filtrierten oder aufgesogenen Wassers berücksichtigt.

Der maximale hydrostatische Druck im Osmometer wurde nach dem Verfahren von Berkeley und Hartley[1]) gemessen. Statt auf die Steigung des Druckes im Osmometer bis zu seiner maximalen Höhe zu warten, wird bei diesem Verfahren der hydrostatische Druck im Osmometer vom Anfang an so erhöht, daß Wasser weder aus demselben durch die Membran filtriert noch in dasselbe durch die Membran aufgesogen wird. Im oben beschriebenen Apparate wurde die Erhöhung des Druckes im Osmometer durch die Erhebung der horizontalen Kapillarröhre erzielt. Selbstverständlich wurden mehrere hydrostatische Drucke im Osmometer geprüft, bis der Druck gefunden wurde, der als der maximale Druck betrachtet werden konnte. Außerdem muß die Membran schon vorher unter der Einwirkung des zu prüfenden Druckes ausgedehnt werden, um den Einfluß ihrer Dehnung auf die Meniscuslage in der horizontalen Kapillarröhre zu vermeiden. Im Folgenden wird ein Beispiel der Feststellung des maximalen hydrostatischen Druckes gegeben.

[1]) E. Berkeley und E. Hartley, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **206** (1906) 481; **209** (1909) 177.

Der Osmometer wurde mit einer 0·105 mol. Rohrzuckerlösung gefüllt und in das Wasser getaucht. Die horizontale Kapillarröhre wurde so erhoben, daß der Druck im Osmometer 71 cm Wassersäule gleich wurde. Nach 3 Stunden, während welcher ein vollkommener Ausgleich der Temperatur zwischen der Zuckerlösung im Osmometer und dem Wasser im metallischen Gefäß und eine dem Druck entsprechende Ausdehnung der Membran stattfand, wurde die Lage des Meniscus in der Kapillarröhre abgelesen. Während der folgenden $2^1/_2$ Stunden wurde eine Wasserfiltration aus dem Osmometer durch die Membran im Mittel 6·8 Teilungen der Kapillarröhre pro Stunde beobachtet. Der Druck im Osmometer wurde bis 46 cm Wassersäule erniedrigt. Nach 3 Stunden wurde die Lage des Meniscus abgelesen. Während der folgenden $4^1/_2$ Stunden wurde eine Wasseraufsaugung in das Osmometer durch die Membran im Mittel 0·29 Teilungen der Kapillarröhre pro Stunde beobachtet. Der Druck im Osmometer wurde bis 47 cm Wassersäule erhöht. Während der folgenden 10 Stunden wurde keine Filtration oder Aufsaugung des Wassers durch die Membran beobachtet. Der Druck 47 cm Wassersäule wurde also als der maximale hydrostatische Druck für die 0·105 mol. Zuckerlösung betrachtet.

Ergebnisse.

Die nach der oben beschriebenen Methode bestimmten maximalen hydrostatischen Drucke für verschiedene Zuckerkonzentrationen sind in Tabelle 1 angegeben. Gleichzeitig sind in der Tabelle auch die osmotischen Drucke für dieselben Lösungen angeführt. Sie wurden nach der Formel $P = C \cdot 22{\cdot}41 \cdot T/273 \cdot 1030$ berechnet und also auch in Zentimetern Wassersäule ausgedrückt. Die Formel wurde der Arbeit von RUYVEN[1]) entnommen.

Tabelle 1.

Zuckerkonzentration in g-Mol	Maximale hydrostatische Drucke in cm Wassersäule	Osmotische Drucke in cm Wassersäule	Verhältnis osmot. Druck / max. hydrost. Druck
0·0025	86	61	0·7
0·01	105	247	2·3
0·02	112	490	4·3
0·05	121	1220	10
0·1	51	2420	47
0·105	47	2520	53

[1]) v. B. H. RUYVEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55** (1936) 471.

Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß das Verhältnis osmotischer Druck/maximaler hydrostatischer Druck mit der Vergrößerung der Zuckerkonzentration stark zunimmt. Merkwürdig ist, daß der maximale hydrostatische Druck bei kleinen Zuckerkonzentrationen größer als der theoretische osmotische Druck ist, und daß er nur bis zur Konzentration 0·05 mit der Konzentration zunimmt. Bei der weiteren Zunahme der Konzentration nimmt er dagegen sonderbarerweise ab.

Erklärung der erhaltenen Resultate.

Wir versuchen zunächst die Möglichkeit des Zustandekommens eines maximalen hydrostatischen Druckes im Osmometer, der größer als der osmotische Druck der in dem letzteren befindlichen Lösung ist, zu erklären. Bei der Erreichung des maximalen Druckes im Osmometer wird die osmotische Wasseraufsaugung der Wasserfiltration unter diesem Druck vom Osmometer nach außen gleich. Während die Filtration unter dem Druck ein rein mechanischer Prozeß der Herauspressung der Wassermoleküle durch die Membranporen ist, bewegen sich die Wassermoleküle bei der osmotischen Aufsaugung selbständig durch die Poren in der Richtung der Lösung, so daß diese Aufsaugung ein Diffusionsprozeß ist. In einer meiner früheren Arbeiten wurde gezeigt[1]), daß bei der Wasserfiltration (aber nicht bei der Diffusion) durch trockene Kollodiummembran ein verhältnismäßig ansehnlicher Membranwiderstand entsteht, der ein Teil des Druckes ins Gleichgewicht bringt. Die Geschwindigkeit dieser Filtration $S=a(P-K)$, wo a eine Konstante, P der Druck und K der Membranwiderstand ist, der in diesem Falle gleich 28 bis 32 cm Wassersäule ist. Es ist also klar, daß der maximale hydrostatische Druck um den Membranwiderstand größer als die Kraft der osmotischen Aufsaugung sein muß, um eine gleich schnelle Wasserbewegung durch die Membran hervorzurufen. In der Tat subtrahieren wir den Membranwiderstand vom für die 0·0025 mol. Zuckerlösung beobachteten maximalen Druck, so erhalten wir eine Saugkraft, die nur um einige Zentimeter kleiner als der osmotische Druck dieser Lösung ist: $86-30=56$.

Was nun die Tatsache anbelangt, daß der maximale hydrostatische Druck im Osmometer bei der Verwendung der trockenen Kolloidmembran kleiner als der osmotische Druck ist und bei der Zunahme der Zuckerkonzentration abnimmt, so könnte sie kaum

[1]) W. W. Lepeschkin, Kolloid-Z. **65** (1933) 184.

anders als durch die Vermutung erklärt werden, daß diese Membran für Zucker nicht vollkommen impermeabel ist, und daß ihre Permeabilität bei der Konzentrationszunahme modifiziert wird.

Um diese Vermutung zu prüfen, wurde der Osmometer (ohne den Propfen) mit 280 cm^3 einer 0·4443 mol. Zuckerlösung gefüllt, zu der etwas Thymol als Desinfiziens zugesetzt war, und mit der Membran in destilliertes Wasser getaucht. Nach Verlauf von 15 Tagen war das Volumen der Lösung um 0·1 cm^3 kleiner geworden, während ihre Zuckerkonzentration 0·4416 g-Mol im Liter war. Der Zuckerverlust durch die Osmose war also 0·258 g. Dieser Verlust konnte auch durch die chemische Analyse des Wassers unter dem Osmometer bestätigt werden. Die trockene Kollodiummembran ist also für Zucker permeabel, obwohl diese Permeabilität nur gering ist. Andererseits zeigte die Bestimmung des Wassergehaltes der Membran, die nach einem Verbleiben in destilliertem Wasser in Zuckerlösungen übertragen und in denselben einige Stunden belassen wurde, daß die Membran einen Teil ihres Wassers an die Zuckerlösungen abgab, und daß die abgegebene Wassermenge mit der Vergrößerung der Zuckerkonzentration zunahm. Die Membranporen und daher die Permeabilität der Membran für Wasser nahmen also mit der Vergrößerung der Zuckerkonzentration ab. Was nun die Permeabilität für Zucker anbelangt, so ändert sie sich nur unbedeutend mit der Zuckerkonzentration. Auf Grund der angeführten Angaben können wir zur Berechnung des maximalen hydrostatischen Druckes im Osmometer die Formel (II) (vgl. S. 181) anwenden. Nehmen wir jetzt an, daß der Permeabilitätsfaktor μ in dieser Formel gleich 0·1 ist, und daß der Faktor σ von 0·15 auf 0·1007 abnimmt, wenn sich die Zuckerkonzentration von 0·01 Mol auf 0·105 Mol im Liter vergrößert, so sind die nach der Formel (II) berechneten Drucke den gefundenen Drucken beinahe gleich, wie dies aus Tabelle 2 ersichtlich ist (Membranwiderstand = 30 cm).

Tabelle 2.

Zuckerkonzentration in g-Mol	Permeabilitätsfaktor für Wasser σ	Maximaler hydrostatischer Druck in cm Wassersäule	
		gefunden	berechnet
0·01	0·15	106	104
0·02	0·12	108	104
0·05	0·108	121	111
0·1	0·1009	55	51
0·105	0·1007	49	47

Bücherschau.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Herausgegeben von A. Eucken und K. L. Wolf. Bd. III, Tl. 2, Abschn. III bis IV. A. Sommerfeld und L. Waldmann: Die Boltzmannsche Statistik und ihre Modifikation durch die Quantentheorie. — Karl F. Herzfeld: Freie Weglänge und Transporterscheinungen in Gasen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939. 276 S. 55 Abb. im Text. Geh. 28.80 RM.

Der Abschnitt III (Sommerfeld-Waldmann) behandelt die allgemeinen thermodynamischen Eigenschaften der Gase im Rahmen der Boltzmann-Statistik. Ausgehend von dem klassisch-physikalischen Wahrscheinlichkeitsansatz im Molekülphasenraum werden im ersten Teil die allgemeinen Eigenschaften der idealen Gase betrachtet, daran anschließend die Besonderheiten der verschiedenen Modelle (bis zu dem des schwingungsfähigen mehratomigen Moleküls). Die Modifikationen, die sich durch die Quantentheorie ergeben, werden in einem zweiten Teil besprochen.

Im dritten Teil des Abschnittes wird der Wahrscheinlichkeitsansatz auf den Phasenraum des Gesamtsystems (Gasphasenraum) übertragen und das Boltzmannsche Prinzip begründet. Mit Hilfe dieser allgemeineren Statistik werden auch die nichtidealen Gase und hierbei auftretende Sonderprobleme, wie das der Kondensation, behandelt.

Die Darstellung, die sich an eine Sommerfeldsche Vorlesung anschließt, ist klar geschrieben und mit Genuß zu lesen.

Gegenstand des Abschnittes IV (Herzfeld) sind die Nichtgleichgewichtsvorgänge in Gasen. Die Kompliziertheit der theoretischen Ansätze und die teilweise bestehende Schwierigkeit der experimentellen Bestimmung definierter Größen lassen dieses Gebiet als recht undankbar erscheinen, dessen zum großen Teil noch offene Fragen uns aber ständig begegnen. Herzfeld behandelt im ersten Teil der Darstellung die Streuung von Molekularstrahlen und die daran gewonnenen Ergebnisse über die Kraftwirkungen der Moleküle aufeinander, ferner die statistischen Ansätze zur theoretischen Behandlung der Nichtgleichgewichte (Chapman, Enskog). Der zweite Teil umfaßt die Transporterscheinungen (Reibung, Wärmeleitung und Diffusion) in der homogenen Gasphase, der dritte Teil die entsprechenden Erscheinungen an den das Gas umgebenden Wandflächen (thermische und mechanische Akkomodation). Der Problemkreis der Thermodiffusion hat aus Raummangel keine Behandlung finden können.

Eine einheitliche und abgeschlossene Darstellung darf man bei einem solchen Gebiet nicht erwarten, wir haben stattdessen einen Bericht vor uns über die mannigfachen Erscheinungen, über den Stand ihrer experimentellen Untersuchung und die vorliegenden theoretischen Ansätze. Grundlegende Experimente sind sehr ausführlich und unter Beschreibung aller apparativen Einzelheiten wiedergegeben. Auch die Theorien sind zum großen Teil recht ausführlich dargestellt. Die Wertung und kritische Sichtung, die der Verfasser an vielen Stellen durchgeführt hat, trägt sehr dazu bei, dem Leser das Eindringen in die schwierige Materie zu erleichtern.

Th. Förster.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Herausgegeben von A. EUCKEN und K. L. WOLF. Bd. X, Abschn. III. B. MROWKA: STARK-Effekt (A). — H. A. STUART: Elektrischer KERR-Effekt (Elektrische Doppelbrechung) (B). Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939. 104 S. 31 Abb. im Text. Geh. 12.— RM.

In Teil A des Abschnittes gibt MROWKA auf kurzem Raum einen Überblick über den STARK-Effekt. Er berichtet über die Experimente und die quantenmechanische Theorie des Effekts bei Atomen und Molekülen. Auch die Zusammenhänge mit der Verbreiterung und Verschiebung von Spektrallinien in molekularen Feldern und mit der Polarisierbarkeit der Atome werden kurz diskutiert.

In Teil B berichtet STUART über die Erscheinung des KERR-Effekts, dessen Theorie, die Methoden zu seiner Messung sowie über seine Anwendung. Besondere Behandlung finden die Zusammenhänge zwischen KERR-Effekt in Flüssigkeiten und dem Ordnungszustand der Moleküle. Auch die Berechnung des Polarisationsellipsoids der Moleküle aus KERR-Konstanten, Molekularrefraktion und gegebenenfalls dem Depolarisationsgrad des Streulichts wird ausführlich behandelt und zur Bestimmung von Molekülstrukturen herangezogen. Sehr wertvoll ist auch die Zusammenstellung des kritisch gesichteten Beobachtungsmaterials, die STUART in den zahlreichen Tabellen seiner Darstellung gibt. *Th. Förster.*

Th. Bersin, Kurzes Lehrbuch der Enzymologie. 2. Aufl. 182 Seiten mit 32 Abb. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1939. Brosch. 11.— RM, geb. 12.80 RM.

Das kurze Lehrbuch der Enzymologie, das jetzt (nach 1937) in zweiter Auflage erschienen ist, erfüllt in ausgezeichneter Weise seine Aufgabe, den Leser mit den alten und neuen (und auch neuesten) Ergebnissen der Enzymchemie bekannt zu machen. In seiner klug gewählten Kürze kann es auch dem interessierten Studenten empfohlen werden; daß es in der Bücherei von Instituten, die sich mit fermentchemischen Fragen befassen, nicht fehlen darf, ist jetzt schon selbstverständlich.

Das Buch will nicht ein sogenannter „sicherer" Führer sein; in ihm wird, wie der Verfasser im Vorwort zur ersten Auflage selbst hervorhebt, die persönliche Anschauung bewußt vertreten. Die Auswahl aus den zum Teil heftig umkämpften Theorien ist aber zumeist gut getroffen. Ausstände können trotzdem genügend gemacht werden; sie treffen aber nie den Wert des Buches, das im ganzen auch den Erfahrenen ausgezeichnet zu unterrichten vermag. *Lohmann.*

W. Mörikofer, Meteorologische Strahlungsmeßmethoden. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von E. ABDERHALDEN. Abt. II, Teil 3, H. 7, S. 4005 bis 4245. Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg 1939. Preis der gesamten Lieferung 482, S. 3717 bis 4328, geh. 40.— RM.

In der vorliegenden Lieferung des bekannten Handbuches bietet MÖRIKOFER eine ausgezeichnete Einführung in die Meßverfahren der meteorologischen Strahlungsforschung. Das Werk gliedert sich in folgende sechs Kapitel: 1. Grundbegriffe der meteorologischen Strahlungsforschung. 2. Instrumente zur Messung der Intensität der direkten Sonnenstrahlung. 3. Instrumente zur Messung der kurzwelligen Wärmestrahlung von Sonne, Himmel und Erdboden. 4. Instrumente zur

Messung der langwelligen Strahlungsströme von Erde und Atmosphäre und der Strahlungsbilanz von Ein- und Ausstrahlung. 5. Instrumente zur Messung der Strahlung begrenzter Spektralbereiche. 6. Ergänzende Bemerkungen für die Wahl geeigneter Instrumente für die Biologie und besondere Aufgaben. — Zur Einleitung eines jeden Kapitels wird die Fragestellung sorgfältig festgelegt und der allgemeine Aufbau der benötigten Instrumente besprochen. Sehr genau werden dann die Handhabung der einzelnen Instrumente, die Beobachtungs- und Berechnungsverfahren angegeben, und darüber hinaus eine Fülle von besonderen, sonst meist nur durch jahrelange Praxis zu findenden Kunstgriffen beschrieben und auf allerlei Fehlerquellen und ihre Vermeidung aufmerksam gemacht. Alle diese Angaben machen das Werk nicht nur für den Meteorologen und Geophysiker, der sich der Strahlungsforschung zuwenden will, besonders wertvoll, sondern es bietet dadurch auch dem Biologen oder Mediziner eine treffliche Anleitung und Beratung in der Auswahl und in der Handhabung der Instrumente. Die Schilderung zeichnet sich durch besondere Lebendigkeit und Klarheit der Darstellung aus; zahlreiche gut ausgewählte Abbildungen und reiche Literaturangaben runden den Wert des Werkes ab.

Die vorliegende 482. Lieferung des Handbuches (die letzte) enthält zugleich drei weitere Arbeiten über optische Beobachtungs- und Meßverfahren:

A. Hauser (Jena), Das Arbeiten mit auffallendem Licht in der Mikroskopie, Mikro- und Makrophotographie.

N. Kaufmann (Berlin), Die Kinematographie als biologische Arbeitsmethode für Forschung und Unterricht.

G. Boehm (Basel), Methodik der Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung.

F. Möller.

A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien". Bd. II. 2. umgearbeitete und erweiterte Auflage des wellenmechanischen Ergänzungsbandes. Braunschweig: Vieweg 1939. 820 S. 62 Abb. im Text. Lwd. 38.— RM.

Der „wellenmechanische Ergänzungsband" zu Sommerfelds Atombau und Spektrallinien ist als Band II des Hauptwerkes, von Grund auf umgestaltet und zu einem Buch von 820 Seiten erweitert, neu erschienen! Damit besitzen wir ein Lehr- bzw. Nachschlagebuch der Quantenmechanik von eigenartiger Stellung und eigenartigem Wert. Als Ergänzung zum Hauptwerk ist neben einem Abriß der Quantenmechanik in erster Linie die Theorie der Atomzustände behandelt, wie dort sind allerdings auch die Grundzüge der Theorie einfacher Moleküle dargelegt. Im einzelnen erwähnen wir aus der reichen Fülle besprochener Atomeigenschaften die besonders umfassende Schilderung des wellenmechanischen Kepler- und Zentralfeldproblems, und darauf aufbauend, die sehr eingehende Diskussion von Photo-Compton-Effekt und des Röntgenbremsspektrums, denen jeweils ganze Kapitel des Buches gewidmet sind. Dagegen sind Valenzfragen nur angedeutet, Gitter-, Kern- und Strahlungstheorien weggelassen. Ferner hat sich der Verfasser auf die Quantenmechanik von Systemen endlich vieler Freiheitsgrade beschränkt; auf die Quantentheorie der Wellenfelder ist verzichtet.

Die Methode ist ganz überwiegend wellenmechanisch, auch bei Gegenständen (Vektorgerüst, Dirac-Theorie), die häufig mit Hilfe von Matrizen dargestellt werden.

Diese Einheitlichkeit wird dem Leser besonders willkommen sein. Wenn trotzdem und obwohl mathematische Schwierigkeiten in bewährter Weise in besonderen „Zusätzen" am Schluß des Buches abgehandelt werden, dasselbe keineswegs leicht zu lesen ist, so liegt das nicht an der Darstellung, deren leichte Flüssigkeit wir vom Hauptwerk her kennen, sondern am Gegenstand. Dieser erfordert trotz aller Beschränkung — (z. B. sind gruppentheoretische Schlußweisen fast ganz weggelassen, dementsprechend ist auf Multipletttheorie, Valenz, Kristall-STARK-Effekt verzichtet) — recht vielseitige mathematische Verfahren. Besonders eigenartig und fesselnd ist die Erörterung der DIRACschen relativistischen Elektronenmechanik mit Hilfe hyperkomplexer Funktionen, die erst zum Schluß durch Nullteiler auf die gewöhnlich gebrauchten Wellenfunktionen reduziert werden. Hier wie an vielen anderen Stellen spürt man die lebendige Teilnahme des Münchener Institutes an der theoretischen Entwicklung durch, ebenso wie die reichen Schätze mathematischer Kenntnis, die Überlegenheit ihrer Handhabung und die erfahrene Lehrweise, die seinen geistigen Führer auszeichnen.

Der Verfasser hat von vornherein darauf verzichtet, die gedanklichen Grundlagen der Quantenmechanik neu zu erörtern, und hat in dieser Beziehung lieber auf die Werke von HEISENBERG, DIRAC und KRAMERS verwiesen. Der Leser lernt also statistische Deutung, Dualitäts- und Unschärfeprinzip, Transformationstheorie und manches andere Grundsätzliche zunächst im Gebrauch und nur hier und da aus eingestreuten Abschnitten, bis im dritten Kapitel einiges davon zusammengestellt erscheint. Das hat seine großen Vorzüge — langatmige, abstrakte Betrachtungen sind vermieden, trotz aller Theorie spiegelt das Buch die Freude an immer neuen Deutungen der Beobachtung, die dem Hauptwerk in so hohem Maße eigen ist, — es hat aber auch seine Nachteile, insofern dem nicht vorgebildeten Leser die volle Klarheit über den beschrittenen Weg erst langsam entsteht. Im Gegensatz dazu sind die mathematischen Methoden mit einer Gründlichkeit und bis zu einer Tiefe erörtert, die den Lehrbuchcharakter weit überschreitet und das Werk neben den einschlägigen Handbuchartikeln zu einem ständigen Handwerkszeug des quantenmechanischen Rechners machen wird. Wenn der zweite Band auch nicht in dem Maß Alleinherrscher auf seinem Gebiet ist wie das vom Hauptwerk gilt, so wird er doch künftig in jeder Bücherei, die atomtheoretischen Arbeiten gewidmet ist, neben Band I zu finden sein. *Fues.*

H. Thiene, Das Glas. Bd. II. Jena: Gustav Fischer 1939. 755 S. 320 Abb. im Text. Brosch. 50.— RM., geb. 52.— RM.

Als Nachschlagewerk über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Glases liegen bisher vor allem die großen Handbücher von DRALLE-KEPPELER (2. Auflage 1931) und die „Glastechnischen Tabellen" (1932) vor, welche in erschöpfender Weise das gesamte Erfahrungsmaterial enthalten; im Jahre 1931 erschien der erste Teil des vorliegenden Buches, der speziell die physikalischen Eigenschaften des Glases an Hand einer eingehenden Inhaltsangabe der einzelnen Arbeiten der Glasliteratur behandelt. Wenn nun nach beiläufig 9 Jahren der zweite Band erscheint, so ist der endgültige Abschluß der großen Arbeit von THIENE zweifellos warm zu begrüßen, ganz besonders im Hinblick darauf, daß die zahlreichen Arbeiten, die im ersten Teil erwähnt sind, allerdings jetzt erst durch Literaturzitate ausgewiesen werden, so daß in der langen Zeit zwischen dem Erscheinen beider

Bände der Leser den ersten Teil nur sehr beschränkt benutzen konnte, was als ein empfindlicher Mangel allgemein vermerkt worden ist.

Der zweite Band bringt im ersten Hauptabschnitt eine eingehende Darstellung der chemischen Eigenschaften des Glases, so besonders eine ausführliche Darstellung des Verhaltens des Glases gegen Gase, Wasser, wässerige Lösungen, geschmolzene Salze usw. Die physikalisch-chemische Untersuchung der Adsorption von Gasen und besonders der hydrolytischen Korrosion seiner Oberfläche bildet daher den Hauptgegenstand des Textes. Es sind alle einschlägigen Untersuchung über den Gewichtsverlust, die Art der gelösten Stoffe, der technischen Prüfung der Beständigkeit von Gläsern usw. sehr eingehend durch Schilderung des Inhaltes wiedergegeben, sogar die in der pharmazeutischen Verwendung des Glases so wichtigen Fragen seiner Einwirkung auf Pilze, Bakterien und Medikamente sind behandelt. In neuerer Zeit interessiert naturgemäß besonders das Verhalten des Glases gegen Wasserdampf unter Druck. In diesem Teil sind die sehr interessanten Ergebnisse der hydrothermalen Behandlung des Glases, ferner die Gleichgewichtsuntersuchungen von Morey über das System $K_2SiO_3-SiO_2-H_2O$ und die Autoklavenprüfung der Haltbarkeit von Gläsern eingehend erörtert, so daß dieser Abschnitt wissenschaftlich besonders wertvoll erscheint.

Gegenüber diesem wichtigen Abschnitt über die chemischen Eigenschaften des Glases fällt der zweite Hauptteil „Einteilung der Gläser" nach technologischen Gesichtspunkten leider sehr ab. Wenn man bedenkt, daß in dem bereits eingangs erwähnten Handbuch von Dralle und Keppeler, ferner in den vorzüglichen Monographien der Sammlung „Das Glas in Einzeldarstellungen", die Herstellung und Verarbeitung des Glases technisch erschöpfend gegeben worden ist, so kann der entsprechende Teil im vorliegenden Buch leider nichts wesentlich Neues oder auch nur Gleichwertiges dieser Art bieten. Der Techniker wird sich nicht damit zufrieden geben können, nur eine kurze Übersicht und eine Reihe von Prinzipbildern und Darstellungen über einzelne Verfahren, z. B. über Halb- und Vollautomaten zu erhalten. Es fragt sich auch, ob die am Ende jedes einzelnen Unterabschnittes gegebenen tabellarischen Zusammenstellungen von Glasanalysen die wissenschaftliche Erkenntnis vom Glas wesentlich zu bereichern vermögen, da diese ohne nähere kritische Behandlung hintereinander aufgestellt sind. Zwar ist das gegebene Material sehr vollständig und auch durch neuere Analysen seit 1932, also über die „Glastechnischen Tabellen" hinaus, wertvoll. Es ist nur außerordentlich mühsam, diese besonders wichtigen neueren Ergebnisse aus dem großen Material herauszufinden. Durch diesen Mangel an Übersicht wird daher dieses schöne Material für den Handgebrauch sehr schwer zugängig sein.

Angesichts dieser Umstände kann das vorliegende Buch wohl als ein wichtiges und sorgfältig bearbeitetes Nachschlagewerk gekennzeichnet sein, es wird in der Hand des Praktikers, der bereits aus anderem Zusammenhang über den Werkstoff Glas gut orientiert ist, zweifellos beste Dienste leisten können. Zur Unterweisung ist es aber in der gegenwärtigen Form wohl wenig geeignet und kann daher bezüglich Übersichtlichkeit der Darstellung auch wohl nicht mit dem klassischen Handbuch von Dralle und Keppeler verglichen werden. Es wäre vielleicht geratener gewesen, den reichen Stoff allein auf die Ergebnisse über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Glases zu beschränken. *W. Eitel.*

Remsen-Reihlen, Einleitung in das Studium der Chemie. 10. völlig neubearbeitete Aufl. Dresden und Leipzig: Verlag von Theodor Steinkopff 1939. XV, 324 S. mit 59 Abb. und 4 Tafeln. Geb. 10.— RM.

Der REMSEN-SEUBERT hat in der Gestalt, die ihm REIHLEN vor einigen Jahren gegeben hat, einen derartigen Anklang gefunden, daß jetzt wieder eine neue Auflage nötig wurde. Man kann daraus schließen, daß REIHLEN die Bedürfnisse des Anfängers von heute richtig erkannt hat. Es scheint dem Ref., daß dies für die jüngste Bearbeitung mindestens in gleichem Umfange zutrifft, und daß REIHLEN recht hat, wenn er die Notwendigkeit des kurzen, dem Leser angemessenen Lehrbuches angesichts der Neuordnung des chemischen Studiums und der veränderten Vorbildung des künftigen Studenten betont. Die dadurch zwangsläufig bedingte Stoffbeschränkung erfordert eine sorgfältige Sichtung ohne Vernachlässigung des Wesentlichen und der belebenden Momente. Auch das läßt sich von der neuen Auflage sagen. Manches Kapitel erscheint erheblich umgeformt und neue Abschnitte sind eingefügt. Mit Recht wurden Beschreibung von Vorlesungsversuchen und überholten technischen Verfahren erheblich eingeschränkt. Daß dafür Aktuelles wie Atomumwandlungen, Isotopentrennungen, Silikatstrukturen, Verhüttung armer Eisenerze, Schwefelgewinnung aus Kokereigasen, Gewinnung schwerer Edelgase usw. gebracht wurden, kurz aber ansprechend, ist sehr zu begrüßen und wird sicher viel Anklang finden.

Die Veranschaulichung mancher Vorstellungen durch Gleichnisse aus dem täglichen Leben ist wohl Geschmackssache, Ref. würde lieber darauf verzichten.

Ein Wort noch zu den Strukturformeln: sie sind auch in der anorganischen Chemie noch berechtigt und nützlich, wenn man die Grenzen der Anwendung aufzeigt. Typische Salze mit Valenzstrichen zwischen Kat- und Anionen zu schreiben, würde man heutzutage besser vermeiden. Dann lieber eine (Komplex)-Klammer, die die Ionenbeziehung (rein elektrostatischer Zusammenhalt) symbolisiert.

Schade, daß sich der Autor nicht entschließen konnte, ebenso wie W. HÜCKEL in seinem Lehrbuch der anorganischen Chemie von farbigen statt „gefärbten" Verbindungen zu sprechen.

Ein störender Druckfehler im Inhaltsverzeichnis: „Umrahmung" statt „Umrechnung" der Energiegrößen. Das Chlorhydrat $Cl_2 \cdot 8\,H_2O$ wird angefochten, neue Untersuchungen deuten auf $Cl_2 \cdot 6\,H_2O$. Im übrigen glaubt sich Ref. zu entsinnen, daß das Chlor zur Zeit von der Kunststoffindustrie derart begehrt wird, daß man es schon nicht mehr als Nebenprodukt der Chloralkalielektrolyse ansehen möchte.

Fr. Hein.

Nachtrag.

Zu der Buchbesprechung auf S. 106 (Band 186, Heft 2) bitten wir noch nachzutragen:

Das **Gerbereichemische Taschenbuch (VAGDA-Kalender)**, 4. Aufl., ist erschienen im Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.